

С 717730-

На правах рукописи

ХУСНУТДИНОВ ВАЛЕРИЙ АЛТЫНБАЕВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ  
ПЕРЕРАБОТКИ НЕТРАДИЦИОННОГО МАГНЕЗИАЛЬНОГО  
СЫРЬЯ НА ЧИСТЫЙ ОКСИД И ДРУГИЕ СОЕДИНЕНИЯ  
МАГНИЯ**

05.17.01 – Технология неорганических веществ

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

2000



0717730-1

ПРОСВЕЩЕНО  
2008 г.

На правах рукописи

**ХУСНУТДИНОВ ВАЛЕРИЙ АЛТЫНБАЕВИЧ**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ  
ПЕРЕРАБОТКИ НЕТРАДИЦИОННОГО МАГНЕЗИАЛЬНОГО  
СЫРЬЯ НА ЧИСТЫЙ ОКСИД И ДРУГИЕ СОЕДИНЕНИЯ  
МАГНИЯ**

05.17.01 – Технология неорганических веществ

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Казань – 2000

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА  
КФУ



0000947705

Работа выполнена в Казанском государственном технологическом университете.

Научный консультант: академик АН РТ,  
доктор технических наук, профессор  
Сайфуллин Р.С.

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
Ксензенко В.И.  
доктор технических наук, профессор  
Широков Ю.Г.  
доктор химических наук, профессор  
Половняк В.К.

Ведущая организация: Пермский государственный технический  
университет

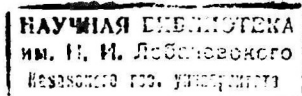
Защита состоится " 11 " октября 2000 г. в \_\_\_\_ часов в ауд. \_\_\_\_ на  
заседании диссертационного совета Д 053.34.10 в Российском химико-  
технологическом университете им. Д.И. Менделеева по адресу: 125047, Моск-  
ва, Миусская пл, 9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Российского химико-  
технологического университета им. Д.И. Менделеева.

Автореферат разослан " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2000 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Е.В.Сучкова





## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Неорганические соединения магния используются в производстве огнеупорных и вяжущих материалов, удобрений и кормовых добавок, в качестве наполнителей полимерных материалов и т.д. Производство соединений магния в России всегда базировалось на высококачественном магнезите Саткинского месторождения. Основное количество добываемого магнезита подвергается терморазложению для получения так называемого металлургического порошка, т.е. оксида магния, идущего на производство огнеупоров.

В других странах (США, Япония и т.д.) получают оксид магния с чистотой 97-98 % и соответственно с огнеупорностью не менее 2200 °С химической переработкой морской воды и магнезитов.

В настоящее время запасы высококачественного магнезита на Саткинском месторождении практически исчерпаны. Даже применение флотации не позволяет поднять в конечном продукте содержание  $MgO$  выше 94,5 %. Возрос импорт магнезительного порошка с 32,7 тыс.т в 1974 г. до 700 тыс.т в конце 80-х годов. В связи с указанными фактами возникла проблема химической переработки некондиционных (доломитизированных и оталькованных) магнезитов, доломитов и других магнийсодержащих материалов. Однако, организация процессов лимитируется недостаточной изученностью физико-химии гетерогенных и гетерофазных реакций переработки указанного сырья.

Современное развитие электрометаллургии и плазменной технологии требует производства оксида магния с чистотой не менее 98,5 % и огнеупорностью выше 2500 °С. Такой оксид магния (99 %-й) выпускает, в частности, фирма "Рутнер" (Австрия) термогидролизом гексагидрата хлорида магния.

Проблемой получения чистого оксида магния занимались в СССР несколько крупных организаций. Были экспериментально проработаны различные варианты технологии, но желаемый результат не был получен. На основании исследований возник ряд принципиальных вопросов, связанных с: несовпадением теоретической и экспериментальной степени осаждения  $Mg(OH)_2$ , химизмом захвата хлорид- и сульфат-ионов гидроксидом магния, аномальным поведением сульфат-иона при отмывке от него оксида магния, и др. И, наконец, следует отметить, что в течение почти одного века оставался мало изученным и невыясненным механизм гидратации оксидов магния и кальция и влияния на этот процесс посторонних электролитов.

В литературе мало данных, приемлемых для решения возникшего ряда вопросов и необходимых для разработки рациональной технологии. Возникает проблема детального изучения, кажущихся на первый взгляд, известных реакций и химических свойств неорганических соединений магния.

Одновременно следует отметить также остроту проблемы производства в стране бесхлоридных калийных и магниевых удобрений (по официальным расчетам до 0,3 млн.т  $MgO$ ), высокодисперсного карбоната кальция, используемого в качестве наполнителя полимерных материалов, в строительстве и т.д. Частичное решение этих проблем может быть найдено также на путях комплексной переработки некондиционных магнезитов и доломитов.

Работа выполнена в соответствии с комплексными научно-техническими программами Минвуза РСФСР (на 1980-1990 г.г.); координационными планами АН СССР (на 1986-1990 г.г.) по темам "Изучение фазовых равновесий в природных водно-солевых системах и расплавах, водносолевых, органических систем при различных условиях (раздел 2.17.1.6)"; "Разработка научных основ переработки и комплексного использования природного сырья с целью получения разных металлов, бесхлорных удобрений и др. Проблемы экологии (раздел 2.17.1.7)"; "Разработка способов получения тугоплавких оксидов и бескислородных соединений из новых источников сырья (раздел 2.23.13)", что соответствует приоритетному направлению фундаментальных исследований по теме "Кинетика, механизм химических реакций. Научные основы эффективной переработки возобновляемого и нетрадиционного сырья" (Приоритетные направления развития науки и техники. Утверждены Правительственной комиссией по научно-технической политике от 21.07.96. № 2727п-П8).

**Цель работы:** Разработка физико-химических основ переработки доломитизированных магнезитов и доломитов на чистый оксид магния и другие продукты. Для достижения этой цели были исследованы реакции терморазложения карбонатов и гидроксида магния, гидратации оксидов магния и кальция, осаждения гидроксида магния из растворов нитрата и сульфата магния и растворения оксида и гидроксида магния в растворах нитрата и сульфата аммония, получения  $KHSO_4$  и его взаимодействия с магнийсодержащими веществами. Изучение процесса формирования структуры частиц гидроксида и оксида магния.

**Научная новизна** состоит в разработке физико-химических основ переработки нетрадиционного магнезительного сырья на чистый оксид и другие соединения магния, открывающих перспективы развития нового направления в технологии оксида магния – получение чистого оксида магния из доломитов и доломитизированных магнезитов предложенными в работе нитратно-аммиачными способами.

Предложен механизм гидратации оксидов магния и кальция, позволяющий прогнозировать влияние природы добавок электролитов на скорость реакции и дисперсность образующихся гидроксидов.

Впервые проведено систематически исследование осаждения  $Mg(OH)_2$  раствором аммиака из растворов нитрата и сульфата магния. Сформулирован критерий механизма старения системы "осадок – маточный раствор".

Впервые изучена растворимость в системах  $Mg^{2+}/NO_3^-, OH^- + H_2O$  (при  $25^\circ$  и  $70^\circ C$ ) и  $K^+, H^+ / SO_4^{2-} + H_2O$  при  $85^\circ C$ . Из соответствующих 3-х компонентных систем впервые выделены соединения  $2Mg(OH)_2 \cdot Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ;  $3Mg(OH)_2 \cdot Mg(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ ;  $2Mg(OH)_2 \cdot MgSO_4 \cdot 8H_2O$ ;  $Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 3H_2O$  и  $K_3H_3(SO_4)_4 \cdot 5H_2O$ . Определены кристаллохимические характеристики и структуры обнаруженных гидроксосолей. Установлен и объяснен ряд устойчивости гидроксосолей магния, явившийся основой для выбора способов получения  $MgO$ . Определена роль анионов солей в формировании структуры частиц гидроксида магния. Раскрыт механизм влияния карбамида и тиокарбамида на кинетику кристаллизации  $Mg(OH)_2$ . Изучена кинетика взаимодействия оксида и гидроксида магния с раствором нитрата аммония.

Исследована кинетика термолитиза магнезита, доломита, гидроксида и гидроксосолей магния в неизотермических условиях при низких скоростях нагрева. Предложена новая модель реакции терморазложения твердых веществ и выведено уравнение, описывающее кинетику указанных процессов.

Изучена кинетика реакции  $KCl$  с серной кислотой с образованием  $KHSO_4$ . Предложена методика составления математической модели кинетики растворения, лимитируемого диффузией, при невозможности экспериментального определения объемной концентрации "активного реагента" в жидкой фазе. Представлена математическая модель кинетики данного процесса в каскаде реакторов и результаты ее решения. Изучено взаимодействие  $KHSO_4$  с  $MgO$ , образцами "обоженного доломита" и фосфатами. Предложены схемы реакций.

Практическая значимость. Результаты работы позволяют решить проблему получения чистого оксида магния экономичными способами из нетрадиционного сырья, расширить сырьевую базу производства соединений магния, получать гидратированную известь и  $Mg$ -содержащие продукты с заданными свойствами.

Предложены формулы, позволяющие определить оптимальные значения температуры и времени терморазложения магнезитов и доломитов с целью получения продуктов с максимальной химической активностью  $MgO$ , время растворения  $KMg$ -удобрения в зависимости от температуры разложения исходно-

го доломита, влияние совокупности факторов на степень гидратации и  $S_{уд}$  гидратированной извести и, соответственно, подобрать условия ее получения с заданной удельной поверхностью.

На основании результатов физико-химических исследований и расчетов предложены ресурсосберегающие, малоотходные способы получения чистого оксида магния из доломитизированных магнезитов и доломитов, проверенные на модельных установках, способы получения высокодисперсного оксида магния, разработана технология нового вида бесхлоридного КМg-удобрения – с регулируемой скоростью растворения. Агрохимические испытания показали целесообразность производства таких удобрений, а опытно-промышленные испытания – техническую осуществимость способа. Составлены исходные данные на проектирование производства КМg-удобрений и переданы химзаводу им. Л.Я.Карпова и ВНИИГалургии. Новизна технических решений подтверждена 8 свидетельствами на изобретения.

Данные по растворимости в системах  $Mg^{2+}/NO_3^-, OH^- + H_2O$  при  $25^\circ C$ ,  $K^+, H^+/SO_4^{2-} + H_2O$  при  $85^\circ C$ , а также значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей линий рентгенограмм обнаруженных гидросолей магния могут служить справочным материалом.

Разработаны методики определения химической активности MgO в продуктах терморазложения магнезитов и доломитов и измерения  $S_{уд}$   $Mg(OH)_2$ , составления и решения математической модели. Результаты исследований используются в учебном процессе по специальности 250200.

Публикации и апробация работы. По материалам диссертации опубликовано 55 работ, в том числе получено 8 авторских свидетельств на изобретения и патент.

Основные положения работы докладывались и обсуждались на VIII, IX, XII-XV Всесоюзных конференциях по ТНВ (Одесса, 1972; Пермь, 1974; Чимкент, 1981; Дзержинск, 1985; Львов, 1988; Казань, 1991), на Всесоюзной конференции "Физико-химические основы переработки бедного природного сырья и отходов промышленности при получении жаростойких материалов" (Сыктывкар, 1989), VI Всесоюзной конференции "Физхимия-90" (Москва, 1990), Всесоюзной конференции "Повышение эффективности производства минеральных удобрений" (Киев, 1986), на V-м Северо-Кавказском региональном совещании по рекуперации химических продуктов (Краснодар, 1978), на конференции Казанского СХИ "75 лет агрономическому факультету" (Казань, 1994), на Всероссийском совещании-семинаре заведующих кафедрами ТНВ вузов России (Пермь, 1994), на международной конференции "Перспективные химические технологии и материалы" (Пермь, 1998), на XIII Всепольском на-

учном съезде (Wroclaw, 1990), 10-м симпозиуме "Chemtech-93" (Sobotka, 1993); на отчетных научно-технических конференциях КГТУ, секция "Термодинамика, кинетика и механизм химических реакций в гомо- и гетерогенных системах" (1994-1997).

Личный вклад автора. Автор разработал методологию исследования, непосредственно участвовал в постановке экспериментов, обработке и обсуждении их результатов, в составлении алгоритма решения математической модели.

Автором сформулирован критерий старения системы "осадок – маточный раствор" и выведено математическое выражение для него, предложена модель терморазложения твердого вещества и выведено кинетическое уравнение, предложена методика экспериментального определения концентрационной и кинетической функций процесса растворения, определены кристаллохимические формулы впервые обнаруженных гидроксосолей магния, составлены модель наиболее вероятной кристаллической структуры обнаруженного гидроксосульфата магния и математическая модель процесса конверсии хлорида калия, обобщены полученные результаты, установлен ряд устойчивости гидроксосолей..

На защиту выносятся. Кинетика процессов гидратации оксидов магния и кальция, осаждения гидроксида магния аммиаком из растворов нитрата и сульфата магния, старения системы " $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -маточный раствор", терморазложения карбонатов, гидроксида и гидроксосолей магния, взаимодействия оксида и гидроксида магния с кипящими растворами нитрата и сульфата аммония, конверсии хлорида калия и серной кислоты; результаты исследования реакции гидросульфата калия с продуктами термоллиза карбонатов магния и дигидратом гидрофосфата кальция; математическая модель кинетики конверсии суспензии  $\text{KCl}$  и серной кислоты в каскаде реакторов.

Роль анионов солей магния в формировании структуры частиц гидроксида магния и влияния их на удельную поверхность  $\text{MgO}$  при терморазложении  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Влияние карбамида на кинетику кристаллизации  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и сульфата калия.

Результаты исследования взаимной растворимости в системах  $\text{Mg}^{2+}/\text{NO}_3^-$ ,  $\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}^+, \text{H}^+/\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ ; индивидуальность впервые обнаруженных соединений.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из 7 глав, содержит 432 страницы, включая 82 рис., 52 табл., список литературы, состоящий из 412 наименований, и приложения на 65 страницах.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В работе рассмотрено современное состояние сырьевой базы и производства соединений магния в РФ, а также состояние исследований реакций, которые могут войти в химические концепции способов комплексной переработки магнезитов и доломитов. Обоснована постановка задач исследований.

Дана характеристика исходных веществ и установок по исследованию кинетики реакций. В состав последних входили лабораторные реакторы с геометрическими симплексами промышленных, что упрощает масштабирование исследуемых процессов. Описаны и обоснованы методики экспериментов, в частности, разработанная методика определения химической активности оксида магния  $A(\text{MgO})$  в продуктах терморазложения доломита  $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ , основанная на факте, что  $\text{CaO}$ , как наиболее активный компонент, даже при комнатной температуре гидратируется полностью за  $\sim 10$  мин, а неактивная часть  $\text{MgO}$  практически не взаимодействует с  $\text{H}_2\text{O}$  и при  $100^\circ\text{C}$ . Сущность методики заключается в проведении анализа образца до и после гидратации его при  $90-95^\circ\text{C}$  в течении 2 ч. Активность  $\text{MgO}$  в образцах, не содержащих и содержащих  $\text{CaO}$  (соответственно  $A_1$  и  $A_2$ ), рассчитывается по формулам (%):

$$A_1(\text{MgO}) = (0,72X_1X_4 + X_2X_4 - 224,21X_3 + 224,21X_4 - 0,91X_3X_4) : X_2;$$

$$A_2(\text{MgO}) = (-71,97X_1 - 133,73X_3 + 224,21X_4 + 0,72X_1X_4 + X_2X_4 - 0,91X_3X_4) : X_2,$$

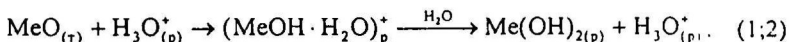
где  $X_1, X_2, X_3, X_4$  – соответственно процентное содержание  $\text{Ca}$  и  $\text{Mg}$  (в пересчете на оксиды), и п.п.п. образца до ( $\text{CO}_2$ ) и после ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) гидратации.

### 1. ФИЗИКО-ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРОКСИДА МАГНИЯ И ФОРМИРОВАНИЯ ЕГО СТРУКТУРЫ

Схема процесса гидратации оксидов магния и кальция. Гидратацию  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$  проводили в растворах хлоридов и сульфатов натрия, магния и кальция. При этом определялись степень гидратации  $\eta$ , удельная поверхность гидроксида  $S_{\text{уд}}$ , pH суспензии и кажущаяся энергия активации  $E_a$ . На основе анализа результатов экспериментов предложена схема гидратации оксидов магния и кальция.

Для осуществления реакции необходимо наличие в системе частиц с избыточным запасом энергии. В данном случае такими частицами будут  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Образование промежуточного комплекса протекает с участием преимущественно  $\text{H}_3\text{O}^+$ :

Гидратацию оксида металла можно рассматривать в первом приближении как реакцию, катализируемую кислотой, и представить следующей схемой:



Одновременно идет диффузия  $\text{Me}(\text{OH})_2$  в объем раствора, в котором создается пересыщение и происходит кристаллизация:



С повышением концентрации ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  увеличится скорость реакции гидратации. В то же время, из-за малой скорости диффузии гидроксида в раствор и возрастания пересыщения, кристаллизация будет протекать вблизи поверхности оксида (в сольватной оболочке). Кристаллы  $\text{Me}(\text{OH})_2$  начнут блокировать поверхность  $\text{MeO}$  и тем сильнее, чем выше  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ . Образование пленки гидроксида на поверхности  $\text{MeO}$  затрудняет диффузию  $\text{H}_3\text{O}^+$  к ней, а продуктов реакций наружу. Процесс гидратации может превратиться в топохимический с фронтом реакции на границе раздела фаз  $\text{MeO}-\text{Me}(\text{OH})_2$ . В этом случае частицы  $\text{Me}(\text{OH})_2$  могут иметь размеры, совпадающие с размерами частиц исходного оксида. Блокирование поверхности  $\text{MeO}$  гидроксидом подтверждается уменьшением  $E_a$  во времени и ускорением гидратации при перемешивании.

Скорость гидратации  $\text{MgO}$  в растворах солей  $\text{NaCl}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  хорошо коррелирует с повышением  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , вызываемым этими солями в результате вторичного электролитического эффекта, а в растворах  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{MgSO}_4$  с величиной снижения pH суспензии, обусловленной гидролизом этих солей. При гидратации  $\text{MgO}$  в растворах  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$  происходит уменьшение  $S_{уд}$   $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , величина которой удовлетворительно коррелирует с повышением его растворимости в указанных растворах, понижающем пересыщение. При гидратации в растворах  $\text{MgSO}_4$   $S_{уд}$  возрастает, образуется очень легко фильтрующий гидратированный гидроксид магния (ГГМ)  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (рис.1).

В данном случае  $\text{MgO}$  гидратируется исключительно по "сквозьрастворному" механизму, что подтверждается постоянством значения  $E_a$  во времени.

Коагуляция микрокристаллов  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  происходит, видимо, за счет Вандер-Ваальсовых сил (заряды у частиц не обнаружены).

Сульфат-ионы при гидратации  $\text{CaO}$  нейтрализуют положительный заряд частиц  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и вызывают сильное сжатие диффузного слоя, что приводит к ранней коагуляции.

Сульфат кальция уменьшает растворимость  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , вызывая повышение пересыщения и образование высокодисперсных частиц. В итоге образуется плотная пленка  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и реакции (1-3) протекают на границе раздела фаз:  $\text{CaO} - \text{Ca}(\text{OH})_2$ .

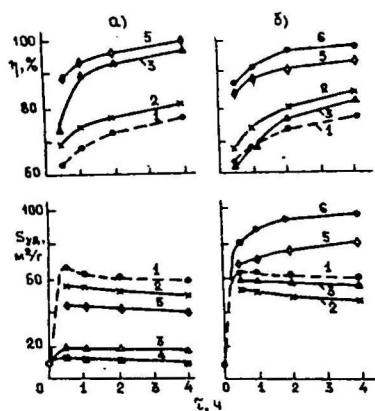


Рис.1. Гидратация MgO при 95°C в воде (1) и растворах хлоридов (а) и сульфатов (б) натрия (2) кальция (3, 4) и магния (5, 6). Концентрация (моль/л): Cl<sup>-</sup>: 2,3,5 – 0,25; 4 – 1,0; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>: 2 и 5 – 0,25; 3 – 0,003; 6 – 1,0.

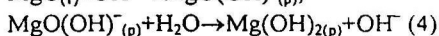
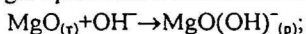
фикации.

При взаимодействии MgSO<sub>4</sub> с примесью CaO в составе каустического доломита (КД) образуются дисперсные CaSO<sub>4</sub> и Mg(OH)<sub>2</sub>. Уменьшение скорости гидратации при этом происходит в результате коагуляции Mg(OH)<sub>2</sub> и блокировки поверхности частиц КД пленкой Mg(OH)<sub>2</sub> и CaSO<sub>4</sub>.

Доломитовая известь (MgO+CaO) (ДИ) при 25°C гидратируется не более, чем на 65%. При этом гидратируется CaO и лишь самая активная часть MgO. Для полной гидратации ее требуется температура 90-95°C и время τ = 3 ч. Как и следовало ожидать, CaCl<sub>2</sub> повышает η MgO в ДИ и снижает дисперсность продуктов гидратации. При [CaCl<sub>2</sub>] > 0,5 экв/л увеличивается и размер вторичных частиц (агломератов).

В промышленной воде, используемой для гидратации, содержатся как Cl<sup>-</sup>, так и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, оказывающие противоположные действия как на скорость гидратации так и на величину S<sub>уд</sub>. Изменение отношения Ж:Т, в зависимости от температуры и τ, также оказывают различное действие на процесс гидратации CaO. Вопрос же регулирования S<sub>уд</sub> Ca(OH)<sub>2</sub> является весьма актуальным. Для

В растворах щелочей гидратация MgO протекает в основном по реакциям:



Ионы OH<sup>-</sup> подавляют растворимость Mg(OH)<sub>2</sub>, которая при [NaOH] = 0,1 моль/л равна нулю. На поверхности MgO образуется пленка гидроксида, которая с повышением [NaOH] становится все плотнее. Реакции (4) идут на границе раздела фаз MeO–Me(OH)<sub>2</sub>. Это подтверждается уменьшением S<sub>уд</sub>Mg(OH)<sub>2</sub> до значений, близких к S<sub>уд</sub> MgO (10 м<sup>2</sup>/г). Повышение [NaOH] > 0,2 моль/л приводит к возрастанию скорости гидратации за счет ускорения диффузии OH<sup>-</sup> через слой Mg(OH)<sub>2</sub>.

При гидратации продуктов терморазложения доломита и известняка в воде и растворах электролитов наблюдаются те же закономерности, что и при гидратации оксидов Ca и Mg реактивной квали-



получения уравнений описывающих влияние совокупности вышеуказанных факторов на  $\eta$  и  $S_{yd}$  продуктов гидратации, был применен метод математического планирования эксперимента.

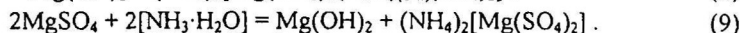
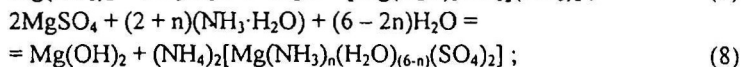
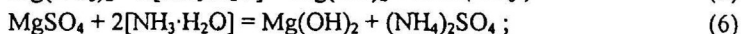
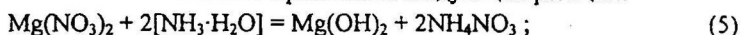
В соответствии с найденными эмпирическими уравнениями, для получения полностью гидратированной извести с минимальной  $S_{yd}$  ( $\sim 5 \text{ м}^2/\text{г}$ ) процесс должен проводиться при  $65^\circ\text{C}$  и максимальных значениях других факторов. Максимальной  $S_{yd}$  обладает  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , полученный при максимальных значениях  $T$  и  $[\text{Cl}^-]$  и отсутствии  $\text{SO}_4^{2-}$ . При одновременном увеличении  $[\text{Cl}^-]$  и  $[\text{SO}_4^{2-}]$  скорость гидратации и  $S_{yd}$  уменьшаются из-за коагуляции частиц  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в присутствии  $\text{SO}_4^{2-}$ .

ПАВ (карбамид, ОП-10) ускоряют процесс гидратации ДИ. В частности, в 0,2% растворе вторичных алкилсульфатов (оптимальная концентрация) через 3 ч при  $90^\circ\text{C}$  степень гидратации составила 98,9% (в воде 95,0%). Они уменьшают  $S_{yd}$  гидратированной ДИ на 20-25% и делают более однородным ее гранулометрический состав, как и карбамид при осаждении  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Ускорение гидратации ДИ в растворах ПАВ связано, вероятно, с проявлением эффекта Ребиндера.

Осаждение  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  из растворов нитрата и сульфата магния осуществляли 25%-м раствором аммиака. Влияние мольного отношения  $2\text{NH}_3/\text{Mg}^{2+}$  ( $J_a$ ), скорости подачи осадителя  $V_a$ , времени смешения (гомогенизации) реагентов  $\tau_{см}$  и кинетику старения системы осадок – маточный раствор изучали с 1,47 и 1,69 моляльными растворами соответственно  $\text{MgSO}_4$  и  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ . В ходе эксперимента определяли степень осаждения  $\text{Mg}^{2+}$  ( $\eta$ ),  $S_{yd}$   $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , содержание в осадке аниона соли магния, радиус частиц преобладающей фракции ( $r_n$ ), коэффициент фильтрации ( $K_f$ ) и долю частиц с радиусом больше  $r_n$  ( $Q_2$ ).

Резкий рост  $\eta$  наблюдается при увеличении  $J_a$  от 1 до 2, достигая 92,6 и 78,7% соответственно в растворах  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{MgSO}_4$ . С увеличением  $J_a$  от 2 до 4 величина  $\eta$  возрастает на 2 и 9% соответственно.

В данных системах возможно протекание следующих реакций:



Остаточное содержание  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  в растворе при  $J_a = 2$ , рассчитанное теоретически, должно быть 0,0294 моль/л, но экспериментальное значение равновесной концентрации  $\text{Mg}^{2+}$  в растворе равно 0,0495 моль/л. Это подтверждает

ет протекание реакций (7) и (8). В растворе  $MgSO_4$  кроме того протекает реакция (9), что подтверждается выпадением в осадок соли Туттона при охлаждении маточного раствора.

Наиболее существенные изменения  $K_f$  осадка, его  $S_{уд}$  и  $\eta$  наблюдается при увеличении  $J_a$  от 1 до 2. Расчеты показывают, что частицы  $Mg(OH)_2$  представляют собой агломераты, состоящие из  $\sim 10^7$  первичных частиц со средним значением  $d_{\text{эф}} \sim 0,02$  мкм. Причем частицы  $Mg(OH)_2$ , осажденного из раствора  $MgSO_4$ , мельче, а агрегаты крупнее и соответственно  $K_f$  на порядок выше.

Существенное возрастание  $\eta$  наблюдается при увеличении  $T$  до  $50^\circ C$ , за счет более быстрого снятия пересыщения. С увеличением  $T > 50^\circ C$  происходит незначительное уменьшение  $S_{уд}$ , снижается прочность агрегатов и начинает резко возрастать равновесное давление паров  $NH_3$  над раствором.

Известно, что рост кристаллов лимитируется диффузией на границе фаз, поэтому увеличение интенсивности перемешивания (уменьшение  $\tau_{см}$ ) облегчает диффузию кристаллизанта к граням кристаллов. Кроме того, оно приводит к уменьшению локальных пересыщений в результате выравнивания концентрации осадителя по объему реактора в течение периода индукции  $\tau_{инд}$ . Анализируя зависимость дисперсности осадка от  $V_a$  и  $\tau_{см}$  можно сделать вывод, что при  $V_a = 10-15$  л/(м<sup>3</sup>·мин) в растворах  $Mg(NO_3)_2$  и  $MgSO_4$   $\tau_{инд}$  составляет соответственно около 20 и не более 8 с. Для получения грубодисперсного легкофилтрирующего  $Mg(OH)_2$  процесс следует вести при  $T \geq 50^\circ C$ ,  $J_a = 2$ ;  $\tau_{см} \leq 8$  с и  $V_a \leq 10$  л/(м<sup>3</sup>·мин).

С повышением концентрации солей в растворе, из-за возрастания его вязкости и ионной силы, происходит незначительное снижение  $\eta$ . Размер же первичных частиц с увеличением  $[Mg(NO_3)_2]$  возрастает, а с ростом  $[MgSO_4]$  – уменьшается.

Отличие в закономерностях осаждения  $Mg(OH)_2$  в растворах  $Mg(NO_3)_2$  и  $MgSO_4$  обусловлено, видимо, различием в их свойствах. Коэффициенты активности соли в 1,6 моляльных растворах соответственно равны 0,691 и 0,0423,  $\Delta G_{298}^0$  гидратации  $NO_3^-$  и  $SO_4^{2-}$  равны  $-288,7$  и  $-1041,82$  кДж/моль, суммарное изменение энтропии воды при этом  $\Delta S_{II} = +9,2$  и  $-126,4$  Дж/(моль·К).

Кинетику старения системы  $Mg(OH)_2$  – маточный раствор изучали при  $30^\circ, 50^\circ$  и  $70^\circ C$  и разных значениях  $J_a$ . Наиболее существенные изменения система претерпевает в течении 1 ч от момента окончания приливания осадителя. В этот период идет снятие пересыщения, которое не заканчивается даже через 4 ч. Повышение  $T$  ускоряет образование  $Mg(OH)_2$  из раствора  $Mg(NO_3)_2$  и менее существенно из растворов  $MgSO_4$  ( $\eta$ ), а также приводит к снижению  $S_{уд}$ , которое происходит и в период старения системы.

Захват  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  гидроксидом магния происходит и в период старения системы, причем содержание  $\text{SO}_4^{2-}$  в осадке на порядок выше. Скорость захвата  $\text{NO}_3^-$  снижается с повышением  $T$  и  $J_a$ . Захват  $\text{SO}_4^{2-}$  с повышением  $T$  в период приливания осадителя ускоряется, а в период старения системы замедляется. Увеличение  $J_a$  приводит к повышению содержания  $\text{SO}_4^{2-}$  в  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  при  $T$  30° и 50°С и снижению при  $T$  70°С.

Процесс агрегирования первичных частиц происходит и в период старения системы. Протекает, видимо, и процесс агломерирования агрегатов (вторичное агрегирование).

Старение системы "осадок-маточный раствор". В этот период, независимо от природы и происхождения системы, снятие пересыщения и формирование осадка могут идти по 3-м механизмам: 1) образование новых центров кристаллизации; 2) кристаллизация на имеющихся кристаллах; 3) оствальдово созревание осадка, сопровождаемое снятием пересыщения. Для определения механизма старения системы был выведен теоретически критерий, имеющий следующий вид:

$$Kh = N_2 : N_1 = F(\eta_2 : \eta_1) : (S_{y1} : S_{y2})^3, \quad (10)$$

где  $N_1$  и  $N_2$  – число частиц в моменты времени  $t_1$  и  $t_2$ ;  $F$  – соотношение коэффициентов формы частиц. Критерий выводился исходя из положения, что кристалл любой формы формально может быть представлен в виде цилиндра с эквивалентным диаметром  $d$  и высотой  $K \cdot d$ . Учитывая закономерности роста и растворения кристаллов и, что в процессе участвует совокупное множество частиц разной формы, а также возможные погрешности измерений, можно принять  $F = 1 \pm 0,05$ .

Из табл.1 видно, что в растворах  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  при  $J_a = 1$  и 70°С старение идет по 3-му механизму ( $Kh < 0,95$ ). В этом случае при повышении  $J_a$  до 2 процесс протекает по 2-му механизму ( $Kh > 0,95$ ), а при понижении  $T$  до 30°С старение происходит по 1-му механизму ( $Kh = 1,1$ ). В случае раствора  $\text{MgSO}_4$  повышение  $J_a$  до 2 при 70°С не подавляет процесс оствальдовского созревания осадка. Он замедляется только к концу снятия пересыщения.

Анализ данных приводит к мнению, что проявление того или иного механизма старения системы зависит от величины пересыщения, возникающего в данный период времени. Проявление оствальдовского созревания осадка зависит от величины повышения растворимости  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и соответствующего ему снижения пересыщения в результате увеличения температуры и присутствия солей. Например, растворимость  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в 1 М растворах  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$  повышается соответственно в 1,2; 1,29; 1,6; 3,3 и 4,7 раза, а при повышении  $T$  от 25 до 100°С – в 6 раз. Значение  $Kh$  при гидратации

MgO ( $T = 90^{\circ}\text{C}$   $\tau_1; \tau_2 = 0,5; 1,0$  ч) в воде и растворах NaCl (1 М) и MgCl<sub>2</sub> (0,5 М) соответственно равно 0,99; 0,95 и 0,77.

Таблица 1. Значения Kh при старении системы "Mg(OH)<sub>2</sub> – маточный раствор" ( $\tau_1; \tau_2 = 0; 0,5$  ч.)

Исходный раствор	J <sub>a</sub>	Температура	
		30 <sup>0</sup> C	70 <sup>0</sup> C
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	0,90	0,72
	1,5	1,12	0,70
	2	1,10	0,96
MgSO <sub>4</sub>	1,3	1,29	0,63
	2	1,03	0,58

Гидроксосоли магния. Чтобы иметь возможность идентифицировать гидроксосоли в гидроксиде магния по результатам физических методов анализа были синтезированы по известным методикам гидроксосульфат (ГОС) и гидроксохлорид (ГОХ) магния состава 3Mg(OH)<sub>2</sub>·MgSO<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O и 2Mg(OH)<sub>2</sub>·MgCl<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O. При вариации этих методик впервые были выделены соединения 2Mg(OH)<sub>2</sub>·MgSO<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O и Mg(OH)<sub>2</sub>·MgCl<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O.

С целью установления возможности образования гидроксонитрата (ГОН) магния в ходе осаждения Mg(OH)<sub>2</sub> была впервые изучена растворимость в системе Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – Mg(OH)<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O при 25<sup>0</sup>C. Первая ветвь изотермы, равновесная с Mg(OH)<sub>2</sub>, завершается точкой состава: Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 24,62 % и Mg(OH)<sub>2</sub> 0,0114 %. Вторая ветвь изотермы завершается точкой состава: Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 42,54 % и Mg(OH)<sub>2</sub> 0,0208 %. Твердая фаза этой точки представлена кристаллами Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и 2Mg(OH)<sub>2</sub>·Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Из данной системы при 70<sup>0</sup>C в интервале [Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 30,61-45,36 % был выделен ГОН магния состава 3Mg(OH)<sub>2</sub>·Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O. Индивидуальность всех гидроксосолей была подтверждена методами ИКС, РФА, ДТА и кристаллооптического анализа. Интенсивная полоса при 1386 см<sup>-1</sup>, наблюдаемая в ИК-спектре Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, в спектре 3Mg(OH)<sub>2</sub>·Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O расщепляется на 3 компоненты (1365, 1389, 1490 см<sup>-1</sup>). Из литературы известно, что такое изменение в частотах колебаний нитратных групп обусловлено участием атомов кислорода NO<sub>3</sub><sup>-</sup> групп в координировании иона магния.

Частицы обнаруженных гидроксосолей имеют спутанно-волоконистую структуру, кристаллы их оптически двухосные, моноклинной сингонии, структурная характеристика последних представлена в табл.2.

Основу структуры рассматриваемых гидроксосолей с мольным отношением Mg(OH)<sub>2</sub>: соль Mg : H<sub>2</sub>O = (2-3) : 1 : (6-8) составляют двойные цепи [Mg<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>] и [Mg<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] с октаэдрической координацией Mg<sup>2+</sup>. В ГОН магния NO<sub>3</sub><sup>-</sup> расположен в плоскости перпендикулярной к плоскости двойных цепей и ориентирован одним атомом кислорода к Mg<sup>2+</sup>. В структуре

ГОС  $\text{SO}_4^{2-}$  ориентирован тремя атомами кислорода к трем ионам  $\text{Mg}^{2+}$ . В диссертации представлена модель наиболее вероятной кристаллической структуры  $2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  в проекциях на плоскости (001) и (010), которая удовлетворяет экспериментальным данным.

Таблица 2. Структурная характеристика кристаллов обнаруженных гидроксо-солей и брусита

Брутто и кристаллохимические формулы	Параметры элементарной ячейки, пм, <sup>0</sup>				Z	$\nu_{\text{ион}}$ см <sup>-1</sup>
	a	b	c	$\beta$ , <sup>0</sup>		
1. $\text{Mg}(\text{OH})_2$	312	—	477	—	1	3700
2. $2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $[\text{Mg}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1885	1093	1143	95,44	4	3710
3. $2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $[\text{Mg}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_5](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	764	725	999	106,2	2	3660
4. $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $[\text{Mg}_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}]\text{NO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	1543	1155	1269	107,8	8	3670

Установленными структурами гидроксосолей с учетом свойств анионов удовлетворительно объясняются меньшая устойчивость к гидролизу у ГОН, чем у ГОХ, и большая у ГОС, а также повышение скорости образования ГОС с увеличением Т и больший захват его гидроксидом магния. По термической устойчивости указанные гидроксоли располагаются также в ряд ГОС > ГОХ > ГОН.

Природа и механизм захвата аниона соли гидроксидом магния. Было проведено исследование распределения  $\text{SO}_4^{2-}$  между жидкой и твердой фазами (ТФ) при гидратации  $\text{MgO}$  в растворах  $\text{MgSO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Содержание  $\text{SO}_4^{2-}$  в ТФ из растворов  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , в которых не образуется ГОС, меньше (1-2 %), чем из растворов  $\text{MgSO}_4$  (2,4-3,6 %). Повышение температуры приводит к возрастанию содержания  $\text{SO}_4^{2-}$  в ТФ, что наблюдается и при осаждении  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  из раствора  $\text{MgSO}_4$ . Рентгенограммы продуктов гидратации  $\text{MgO}$  в воде и в 0,5 М растворе  $\text{MgSO}_4$  практически идентичны, хотя во втором продукте содержалось 3,0 %  $\text{SO}_4^{2-}$ , что соответствует содержанию ГОС 11-14 %. На кривой ДТА этого образца эндозффект разложения  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  сдвинут в сторону высоких температур и проявляется эндозффект при 620<sup>0</sup>С, характерный для ГОС магния. То же самое наблюдалось с образцом гидроксида, полученным осаждением из раствора  $\text{MgSO}_4$  (4,15 %  $\text{SO}_4^{2-}$ ).

При определении природы примеси в  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , осажденном из раствора

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , чтобы усилить захват аниона и замедлить разложение  $\text{ГОН}$ , процесс вели при  $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2] = 30 \%$ ,  $V_a = 900 \text{ л/м} \cdot \text{мин}$ ,  $J_a = 1$ . Время выдерживания ( $\tau_a$ ) суспензии в реакторе после окончания приливания осадителя было равно 30 с; 5; 10 и 20 мин. Рентгенограммы показали наличие следующих веществ в образце при  $\tau_a = 30 \text{ с}$ : ГТМ,  $\text{ГОН}$ , нитрат  $\text{Mg}$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . При  $\tau_a = 5$  мин отсутствуют рефлексы  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , а при  $\tau_a = 10$  мин – и рефлексы нитрата магния. При  $\tau_a = 20$  мин отмечаются рефлексы только брусита.

Минимальная концентрационная граница образования  $\text{ГОН}$  магния в ходе осаждения  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , по данным РФА, повышается с увеличением  $T$  и  $J_a$  (с 12 % при  $T = 30^\circ\text{C}$  и  $J_a = 0,5$  до 24 % при  $T = 70^\circ\text{C}$  и  $J_a = 1$ ). Значительное различие концентрационной границы образования  $\text{ГОН}$  магния в равновесных условиях (24,62 % при  $25^\circ\text{C}$ ) и в условиях осаждения  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  приводит к мнению, что осаждение  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в рассматриваемой системе протекает через промежуточную стадию образования основных солей, и минимальная концентрационная граница их обнаружения определяется кинетикой гидролиза  $\text{ГОН}$  магния. Повышение концентрации  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  в растворе сдвигает систему ближе к равновесному состоянию и замедляет гидролиз  $\text{ГОН}$ . Увеличение же  $T$  и  $J_a$  ускоряет разложение гидроксосолей.

По значениям параметров процесса осаждения  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  из раствора  $\text{MgSO}_4$  и результатам опытов были рассчитаны усредненные скорости образования (кристаллизации) гидроксида магния  $v_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$  и ГОС магния  $v_{\text{ГОС}}$  (ммоль/л·с) в период приливания осадителя, а также отношения площади занимаемой ГОС в виде "2-мерных кристаллов"  $2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , к поверхности кристаллов  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (табл.3).

Таблица 3. Соотношение скоростей образования и величин поверхностей кристаллов  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и ГОС

$J_a$	$v_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$	$v_{\text{ГОС}}$	$\frac{v_{\text{ГОС}}}{v_{\text{Mg}(\text{OH})_2}}$	$\frac{S_{\text{ГОС}}}{S_{\text{Mg}(\text{OH})_2}}$
0,25	147,3	1,90	0,013	0,85
0,5	374,5	4,66	0,012	1,03
1,0	397,0	5,60	0,014	1,18

Соотношение скоростей образования  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и ГОС в период приливания осадителя остается постоянным. В этот период  $S_{\text{ГОС}}/S_{\text{Mg}(\text{OH})_2} \approx 1$ , а в период старения системы ( $\tau_a = 1 \text{ ч}$ ) становится равным 2,0-2,1. При старении системы идет накопление  $\text{SO}_4^{2-}$  в осадке и увеличение размера первичных частиц его. Это указывает на медленную скорость образования ГОС и особенно медленную скорость его гидролиза.

Предпосылкой для образования гидроксолей являются, видимо, ассоциированные гидроксоформы иона магния, например,  $Mg_4(OH)_4^{4+}$ ,  $Mg_2OH^{3+}$  и др. ГОС магния, адсорбированный на первоначальных кристаллах  $Mg(OH)_2$ , при смыкании последних базальными плоскостями образует "бимолекулярные" прослойки в первичных частицах  $Mg(OH)_2$ .

Был исследован процесс промывки  $Mg(OH)_2$ , полученного осаждением из раствора  $MgSO_4$ , методом разбавления при 50 и 95°C. Результаты показали, что изменения происходят в основном в 1-й час промывки. С повышением  $T$  ускоряются процессы оствальдовского созревания осадка и отмывки его от  $SO_4^{2-}$ . С течением времени значение отношения  $\Sigma ГОС / \Sigma Mg(OH)_2$  снижается до  $\sim 1$ , что совпадает с моментом прекращения процесса оствальдовского созревания осадка; и с увеличением времени промывки до 4 ч величина этого отношения, а также содержание  $SO_4^{2-}$  в осадке, практически не меняется. "Неотмываемый" сульфат-ион представляет собой ГОС магния, заключенный, предположительно, в виде бимолекулярного слоя между базальными плоскостями кристаллов  $Mg(OH)_2$  в его первичной частице, что не позволяет обнаружить ГОС методом РФА.

Результаты по кинетике "адсорбции"  $MgSO_4$  из его растворов на частицах  $Mg(OH)_2$  показали, что процессы протекающие в 5-20%-х растворах при 30 и 50°C идентичны. В первые 20 мин происходит значительная адсорбция  $MgSO_4$ . В последующие 40-60 мин идет преимущественно растворение  $Mg(OH)_2$  с повышением  $[Mg^{2+}]$  в растворе и образование ГОС и далее протекает адсорбция (кристаллизация) ГОС на частицах  $Mg(OH)_2$ , что подтверждается данными ДТА. Через 2-3 ч состав раствора стабилизируется. Эти данные, а также о кинетике растворения  $MgO$  в растворах  $MgSO_4$  и  $MgCl_2$ , дают основание предполагать образование гидроксолей магния в жидкой фазе и при гидратации  $MgO$  в растворах солей магния.

Роль анионов солей магния в формировании структуры частиц гидроксидов. При гидратации  $MgO$  в растворах  $MgSO_4$  образуется быстрофильтрующий продукт с высокой  $S_{уд}$ . Известно, что это характерно для ГГМ, представляющего собой пакет 2-мерных поликристаллов  $Mg(OH)_2$  с прослойками из молекул  $H_2O$ , который может быть стабилизирован анионами органических кислот за счет их "внедрения" в прослойки. Нами отмечено образование ГГМ при взаимодействии  $CaO$  с 1 М раствором  $MgCl_2$  в течении 20-30 мин. В продукте гидратации  $MgO$  в 0,5 М растворе  $MgCl_2$  в течении 30 мин содержится значительное ( $\sim 3,8\%$ ) количество  $H_2O$ , удаляемой при  $\sim 130^\circ C$ . Вместе с тем в продуктах гидратации  $MgO$  в 0,25; 0,5 и 1М растворах  $MgSO_4$  отмытых на фильтре 20-кратным количеством воды и ацетоном содержится соответственно 0,83; 0,97 и

1,57%  $\text{Cl}^-$ . Считать эти продукты твердыми растворами замещения не представляется возможным, т.к.  $\text{Cl}^-$  и тем более  $\text{SO}_4^{2-}$ , не удовлетворяют требованиям к изоморфным примесям.

Электронная микроскопия и дифрактограммы показали, что  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , полученный гидратацией  $\text{MgO}$  в воде, состоит из кристаллов брусита с расчетной толщиной 21 нм, полученный же гидратацией  $\text{MgO}$  в 0,5 М растворе  $\text{MgSO}_4$  состоит из 2-мерных поликристаллов с разориентацией в плоскости (0001) и толщиной 14 нм. Первичные частицы  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , полученного гидратацией  $\text{MgO}$  в 1 М растворе  $\text{MgSO}_4$ , представляют собой пакеты (расчетная толщина 12 нм) пластин (толщина  $\sim 5$  нм) двумерных поликристаллов; видимо, между пластинами и содержатся молекулы воды ГТМ в количестве до 6-8% от массы образца и удаляемые при 110-150°C. При относительно продолжительном выдерживании образца под электронным лучом происходит, вероятно, удаление "свободных" молекул  $\text{H}_2\text{O}$  из межслоевого пространства и, предположительно, частичная дегидратация "молекул"  $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , что приводит к появлению светлых пятен на изображении частицы. Частично дегидратированные молекулы ГОС объединяются в двумерные кристаллы  $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , создавая темную кайму светлых пятен и темные области на изображениях частиц.

Из всего вышеизложенного можно заключить, что роль анионов солей магния в формировании структуры частиц  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  определяется конкуренцией между повышением растворимости гидроксида, ведущем к образованию более крупных кристаллов, и устойчивостью гидроксолей к гидролизу, адсорбция которых на грани (0001) кристалла  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  может препятствовать смыканию двумерных поликристаллов гидроксида и оствальдовскому созреванию осадка.

Влияние карбамида на процесс кристаллизации  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Исследования проводили при  $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2] = 20\%$ . При  $V_{\text{ж}} = 10 \text{ л/м}^3 \cdot \text{мин}$  резкое уменьшение  $S_{\text{уд}}$  осадков (на 20%) и повышение  $K_{\text{ф}}$  в 18 раз наблюдается при увеличении содержания карбамида в растворе от 0 до 0,2%. При этом  $g_{\text{н}}$  осадков уменьшается, а также сокращается их полидисперсность. Дальнейшее повышение концентрации карбамида в растворе  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  не оказывает существенного влияния на указанные свойства осадков, за исключением их полидисперсности и  $g_{\text{н}}$ , которые продолжают уменьшаться. Увеличение  $V_{\text{ж}}$  до  $40 \text{ л/м}^3 \cdot \text{мин}$  не изменяет характера влияния карбамида на процесс, но при этом для эффективного улучшения фильтрационных свойств осадка требуется большее количество добавки (0,5%). Электронномикроскопический анализ показал, что первичные частицы, полученные в присутствии карбамида, имеют форму ромбических блоков, в то



время как осажденные из однокомпонентного раствора содержат частицы пластинчатого габитуса.

Результаты определения продолжительности периода индукции кристаллизации  $Mg(OH)_2$  показали, что скорость зародышеобразования  $Mg(OH)_2$  в присутствии карбамида и тиокарбамида уменьшается. Скорость кристаллизации  $Mg(OH)_2$  (уменьшения  $[Mg^{2+}]$  в растворе) хорошо описывается уравнением 2-го порядка. Коэффициент скорости кристаллизации возрастает на 20-30% при увеличении концентрации амидов до 0,5 г/л. Эти данные указывают на увеличение линейной скорости роста кристаллов в присутствии амидов.

Такой вывод подтверждается результатами исследования влияния карбамида и тиокарбамида на процесс кристаллизации сульфата калия. Амиды, адсорбируясь на поверхности кристалла  $K_2SO_4$ , вызывают снижение "константы" скорости линейного роста кристалла, но скорость роста кристалла увеличивается из-за возрастания пересыщения, что приводит в итоге к образованию более крупнокристаллического осадка, без пылевидной фракции.

При изучении адсорбционных свойств  $Mg(OH)_2$  по отношению к карбамиду оказалось, что сорбируемость его ( $мг/м^2$ ) возрастает с уменьшением рентгеновской степени кристалличности  $Mg(OH)_2$ .

В диссертации приведены изображения модели кристаллической структуры  $Mg(OH)_2$  (виды вдоль оси "с" и граней  $\langle 1010 \rangle$ ,  $\langle 1100 \rangle$ ,  $\langle 0110 \rangle$ ) и молекулы карбамида. Сопоставительный анализ их показывает, что карбамид должен адсорбироваться наиболее "сильно" на гранях  $\langle 1100 \rangle$  и  $\langle 0110 \rangle$  и "слабее" всего на гранях  $\langle 1010 \rangle$ , что в итоге должно привести к превращению гексагональных пластин в ромбические блоки.

Таким образом, молекулы амида, адсорбируясь на дозародышевых частицах, затрудняют их рост до критического размера и тем повышают пересыщение раствора. Это приводит к возрастанию "концентрации" 2-мерных субмикророзародышей, в результате чего увеличивается линейная скорость роста кристаллов за счет их присоединения. Более крупные первичные частицы, обладая меньшей поверхностной энергией, менее склонны к агрегированию, что обуславливает уменьшение  $\gamma_n$  и содержания  $NO_3^-$  в осадке. Увеличение  $V_2$  приводит к образованию большего числа центров кристаллизации, поэтому для улучшения фильтрационных свойств осадка  $Mg(OH)_2$  требуется большее содержание карбамида в растворе.

## 2. ТЕРМОРАЗЛОЖЕНИЕ КАРБОНАТОВ, ГИДРОКСИДА И ГИДРОКСОСОЛЕЙ МАГНИЯ

Исследование кинетики терморазложения проводили в неизотермическом режиме, используя образцы узкой фракции (100-200 мкм) с массой 100 мг. На кривых ДТА эндозффекты термолиза магнезита и известняка имели минимумы соответственно при  $T = 620$  и  $880^\circ\text{C}$ . Доломит  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  разлагается в 2 стадии: на первой ( $760^\circ\text{C}$ ) образуется так называемый "каустический доломит"  $[\text{MgO} + \text{CaCO}_3]$  (КД), на второй ( $805^\circ\text{C}$ ) – "доломитовая известь"  $[\text{MgO} + \text{CaO}]$  (ДИ). Для обработки данных ДТА было использовано уравнение:

$$d\alpha/dt = A \cdot \exp(-E/RT) \cdot (1 - \alpha)^n, \quad (11)$$

или то же 
$$d\alpha/dT = (A/q) \cdot \exp(-E/RT) \cdot (1 - \alpha)^n; \quad (12)$$

где  $\alpha$  – степень разложения;  $q$  – скорость нагрева (К/мин). Кажущаяся энергия активации  $E$  (кДж/моль) составила: магнезит 138 ( $q = 10$ ); известняк 172 ( $q = 4,5$ ); доломит 126 и 168 соответственно для 1-й и 2-й стадии при  $q = 6$  К/мин и 130 и 201 при  $q = 10$  К/мин. Во всех случаях  $n = 1/3$ .

А.М.Гинстлингом выведено уравнение для случая возгонки вещества:

$$d\alpha/d\tau = K \cdot (1 - \alpha)^{1/3} = k'' \cdot R^{-2} \cdot (1 - \alpha)^{1/3}, \quad (13)$$

где  $R$  – начальный радиус частиц (капель). Однако, термолиз карбонатов и гидроксида  $\text{Mg}$  нельзя рассматривать как процесс возгонки. При их разложении  $R$  частиц практически не меняется, повышается только их пористость, так как они представляют собой агрегаты множества кристаллов. В общем реакция может быть записана в виде уравнения

$$AB_\tau \rightarrow A_\tau + B_\tau. \quad (14)$$

Предположим, процесс лимитируется внешней диффузией. Тогда, в соответствии с уравнением Фика, поток вещества  $V$  от поверхности сферы (с радиусом  $x$ ), на которой его концентрация равна  $C$ , определяется формулой:

$$dm/d\tau = -D \cdot 4 \cdot \pi \cdot x^2 dC/dx. \quad (15)$$

Были сделаны допущения, что фронт реакции продвигается вглубь частицы равномерно,  $R \sim \text{const}$ , концентрация газа  $V$  на поверхности частицы пропорциональна количеству непрореагировавшего вещества ( $\omega = v\rho/V\rho$ ), характеризующемуся радиусом  $r$ , т.е.

$$C_n = k \cdot r = k \cdot R \cdot \omega^{1/3} = k \cdot R \cdot (1 - \alpha)^{1/3}$$

С учетом этих допущений получено уравнение скорости реакции для массы сферических частиц:

$$d\alpha/d\tau = k'' \cdot R^{-1} \cdot (1 - \alpha)^{1/3} = K \cdot (1 - \alpha)^{1/3} \quad (16)$$

Сравнение формул (13) и (16) показывает, что величина  $K$  при возгонке обратно пропорциональна величине поверхности частиц, а при термолизе – их

размеру. Б.Дельмон показал, что формулы выведенные для куба и сферы, применимы всегда, когда зерно сокращается гомотетично. Уравнение (16) будет описывать результаты опытов, видимо, в тем более широком интервале  $\alpha$ , чем система ближе к монодисперсной.

Так как на практике наиболее важным показателем является химическая активность получаемых оксидов (А), для расчета которой формула (16) не пригодна, то термолиз карбонатов проводили методом планирования эксперимента. Предложены уравнения для определения оптимальных значений температуры ( $T$ , °С) и времени ( $\tau$ , мин) в зависимости от эффективного размера частиц ( $l = 1-4$  см):

$$\text{Магнезит: } T = 720 + 30 \cdot l; \tau = 32 + 4 \cdot l^2.$$

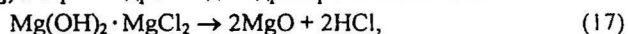
$$\text{Известняк: } T = 1000 + 20 \cdot l; \tau = 50 + 3,33 \cdot l^2.$$

Доломит: при получении КД и ДИ соответственно:

$$T_k = 750 \pm 15; \tau_k = 35 \cdot l - 5; T_n = 940 + 30 \cdot l; \tau_n = 32 + 3,33 \cdot l^2.$$

Дегидратация  $[\text{Mg}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в кинетическом плане протекает в 3 стадии, которые описываются уравнением (16). На первой стадии удаляется 4 моля  $\text{H}_2\text{O}$  ( $E = 39$  кДж/моль), т.е. нарушается структура и основного слоя. Поэтому, видимо, на второй стадии при удалении 2 молей  $\text{H}_2\text{O}$  энергия активации ниже (12 кДж/моль). При удалении последних 2-х молей  $\text{H}_2\text{O}$  ( $E = 34$  кДж/моль) образуется  $2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4$ , скорость термолиза которого описывается уравнением "сжимающегося цилиндра" ( $E = 159$  кДж/моль).

Процесс дегидратации  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  определяется, видимо, скоростями образования, роста и перекрывания зародышей реакции, так как описывается уравнением Ерофеева и Мицкевича [ $f(\alpha) = \alpha^{1/3} \cdot (1 - \alpha)$ ;  $E = 33$  кДж/моль], а термогидролиз дегидратированного ГОХ:



описывается уравнением (16) ( $E = 80$  кДж/моль).

Расшифровка дериватограмм показала, что термолиз дегидратированных гидроксосолей протекает с образованием промежуточного соединения, в котором мольное соотношение гидроксид/соль = 0,5.

Терморазложение  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в интервале  $\alpha = 0,03-0,93$  подчиняется также уравнению (16) ( $E = 176$  кДж/моль;  $A = 4 \cdot 10^{12}$ ).

Одним из критериев активности  $\text{MgO}$  является его  $S_{yd}$ . Высокоактивным (высокодисперсным) считают  $\text{MgO}$  с  $S_{yd} \geq 200$  м<sup>2</sup>/г. Активацию  $\text{MgO}$  осуществляют гидратацией низкодисперсного оксида с последующей дегидратацией образующегося гидроксида, частицы которого расщепляются, образуя изоморфные "лепестки"  $\text{MgO}$ , где кристаллики последнего расположены осями  $\langle 111 \rangle$

перпендикулярно базальной плоскости  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Но механизм этого процесса недостаточно ясен, в частности, – роль примесных анионов солей магния.

Были приготовлены образцы  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  гидратацией  $\text{MgO}$  ( $S_{\text{уд}}$  8  $\text{м}^2/\text{г}$ ) в воде и растворах солей магния с концентрацией (С) от 0,06 до 0,5 моль/л, которые дегидратировали при  $T = 500^\circ\text{C}$  и  $\tau = 10$  мин. В опытах определяли содержание  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{NO}_3^-$  в гидроксиде магния (А), среднюю толщину первичных частиц  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ( $\delta_1$ ) и пластин ( $\delta_2$ ), на которые они расщепляются, а также отношение площади мономолекулярного слоя гидроксосоли (SGOC) к  $\text{SMg}(\text{OH})_2$  ( $S_1$ ) и отношение  $S_{\text{уд}}\text{MgO}/\text{SGOC}$  ( $S_2$ ). Выборка из результатов опытов представлена в табл. 4.

Таблица 4. Влияние условий получения  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  на  $S_{\text{уд}}\text{MgO}$

Условия получения			$\text{Mg}(\text{OH})_2$					$\text{MgO}$	
Гидратация $\text{MgO}$	№ п/п	С моль/л	А, %	$\delta_1$ , нм	$\delta_2$ , нм	$S_{\text{уд}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$S_1$	$S_2$	$S_{\text{уд}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$
В воде	1	0	0	20,1	9,3	58	–	–	125
В растворах									
$\text{MgSO}_4$	2	0,25	2,91	17,9	4,3	65	2,02	2,02	274
$\text{MgSO}_4$	3	0,50	3,42	14,6	6,0	80	1,94	1,25	194
$\text{MgCl}_2$	4	0,50	0,97	34,3	8,3	34	1,02	4,09	141
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	5	0,50	<0,2	44,9	5,2	26	–	–	222

Судя по данным опытов  $S_{\text{уд}}\text{Mg}(\text{OH})_2$  не играет решающей роли в формировании  $S_{\text{уд}}\text{MgO}$ , которая зависит от  $\delta_2$ . Толщина же отщепляемых пластин зависит, видимо, от величины напряжений, возникающих в первичной частице  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  при ее образовании. О величине напряжений в кристаллах можно судить по значениям относительных среднеквадратичных микродеформаций кристаллической решетки  $\sqrt{\epsilon^2}$ . Чем больше скорость гидратации, тем выше пересыщение в растворе и выше уровень микродеформаций в структуре  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . В опыте 1 образец  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  имел  $\sqrt{\epsilon^2} = 3,1 \cdot 10^{-3}$ . Гидратацией более активного  $\text{MgO}$  ( $S_{\text{уд}}$  56  $\text{м}^2/\text{г}$ ) был получен  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  с  $S_{\text{уд}}=47$   $\text{м}^2/\text{г}$  и  $\sqrt{\epsilon^2} = 3,8 \cdot 10^{-3}$ . Его термолиз привел к образованию  $\text{MgO}$  с  $S_{\text{уд}} = 182$   $\text{м}^2/\text{г}$  ( $\delta_2 = 6,4$  нм). Соли магния, ускоряя гидратацию  $\text{MgO}$ , вызывают повышение уровня микродеформаций в  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и влияют на  $\delta_1$ .

Величина отношения  $S_1 \approx 1$  (опыт 4) показывает, что первичные частицы  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  имеют прослойку из бимолекулярного слоя гидроксосоли, а в опытах 3 и 2, кроме того, и поверхность частиц покрыта мономолекулярным слоем ГОС ( $S = 1 + 1 \approx 2$ ), который гидролизуетсся значительно медленнее ГОХ.

При нагревании гидроксоли теряют кристаллизационную воду при 180–210 °С. Поэтому расщепление первичных частиц  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  на 2 части должно происходить до начала его разложения, не создавая напряжений. Пластины, образовавшиеся при этом, расщепляются в среднем еще на 2 части (опыты 2 и 4). На это указывает значение  $S_2 \approx 2$  в опыте 2 и  $S_2 \approx 4$  в опыте 4, т.е. исходные частицы расщепляются в основном на 4 части.

В опыте 3 получены частицы  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  с наименьшей  $\delta_1$  и с наибольшей  $S_{\text{уд}}$ . При его термоллизе частицы расщепляются надвое по прослойке из ГОС ( $S_2 \approx 1$ ). Лишь наиболее толстые частицы (~ 6%) расщепляются на 3-4 части. При этом образуется  $\text{MgO}$  с меньшим  $S_{\text{уд}}$ , чем в опыте 2. Минимальная толщина пластин, способных к расщеплению, составляет ~ 9 нм.

Как и ожидалось, эксперимент показал одинаковую скорость гидратации  $\text{MgO}$  в растворах  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ . Поэтому уровень микродеформаций в обоих случаях должен быть примерно одинаковым, учитывая, что влияние повышения растворимости  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в растворе  $\text{MgCl}_2$  будет компенсироваться подавлением оствальдовского созревания осадка адсорбирующимся ГОХ. Следовательно, можно предположить, что расщепление первичной частицы  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  по прослойке гидроксоли на ранней стадии термоллиза приводит к частичному снятию напряжений. Вероятно, поэтому в опыте 4 частицы  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  расщепляются на 4 части, а не на 8, как в опыте 5.

Таким образом, высокодисперсный оксид магния можно получить из грубодисперсного гидратацией его в ~ 0,25 М растворе  $\text{MgSO}_4$  или в  $\geq 0,5$  М растворе  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  с последующим термоллизом образовавшегося  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  при 500 °С в течение 5-10 мин.

На микрофотографии видны пакеты лепестков  $\text{MgO}$  (наложенные друг на друга тонкие пластины, края некоторых отогнуты). Лепестки – двумерные поликристаллы  $\text{MgO}$ , в которых кубические кристаллы с размером ребра 4,8-7,0 нм ориентированы осями  $\langle 111 \rangle$  к плоскости (001). В образце, подвергнутом термоллизу при 1000 °С, гексагональные частицы  $\text{MgO}$  состоят из множества кубических первичных частиц размером от 12,5 до 30 нм. Сопоставление данных электронной микроскопии с результатами определения  $S_{\text{уд}}$  и размеров частиц методами рентгеноструктурного анализа и БЭТ показали, что первичные частицы представляют собой сростки  $(2-3)^3$  исходных микрокристаллов. Вероятно, именно такое регулярное срастание  $(n^3)$  исходных микрокристаллов ведет к образованию кристаллов  $\text{MgO}$  кубического габитуса, независимо от размера последних.

### 3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДА И ГИДРОКСИДА МАГНИЯ С РАСТВОРАМИ СУЛЬФАТА И НИТРАТА АММОНИЯ

Эти реакции представляют собой по сути реакции, обратные осаждению  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  из растворов сульфата и нитрата магния аммиаком. Термодинамические расчеты и эксперименты показали, что они могут быть проведены до конца только при удалении  $\text{H}_3\text{N}$  из раствора. Реакция растворения  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в растворе  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  при температурах выше  $90^\circ\text{C}$  протекает в кинетической области ( $E_a = 47 \text{ кДж/моль}$ ).

Исследование кинетики растворения  $\text{MgO}$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в растворах сульфата (1,5 моль/л) и нитрата (2,09 моль/л) аммония проводили при  $T_{\text{кин}}$  растворов. В опытах использовали  $\text{MgO}$  марки "ч" ( $S_{yd} = 8 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и полученный термолизом  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  при  $500^\circ\text{C}$  ( $S_{yd} = 83 \text{ м}^2/\text{г}$ );  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  свежесоажденный ( $S_{yd} = 35 \text{ м}^2/\text{г}$ ), состарившийся ( $S_{yd} = 50 \text{ м}^2/\text{г}$ ), полученный гидратацией  $\text{MgO}$  в воде ( $27 \text{ м}^2/\text{г}$ ), а также природный брусит ( $S_{yd} = 0,6 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Предварительно были определены структурные характеристики образцов рентгеновским и электронномикроскопическим методами.

И.Г.Горичев и Л.А.Киприянов исходя из электронно-протонной теории растворения оксидов в кислотах вывели кинетическое уравнение, тождественное уравнению Мампеля-Дельмона:

$$-\ln(1 - \alpha) = A \cdot \text{sh}(B \cdot \tau) \quad (18)$$

Наши экспериментальные данные вполне удовлетворительно соответствовали табулированным значениям этой функции. Для образцов  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в интервале  $\alpha$  от 0,2 до 0,95 среднее квадратичное отклонение  $S = 0,015 \div 0,020$ . Можно полагать, что растворение в этом интервале  $\alpha$  протекает по механизму, который в формализованном виде соответствует механизму, заложенному в данное уравнение. Мгновенного зародышеобразования не происходит, наблюдается период индукции (0,3-1,3 мин, возможно, мнимый). Значения коэффициентов уравнения для растворов  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  получились практически одинаковыми. Значения  $\tau_{0,5}$  не коррелируют с величинами  $S_{yd}$ . Одинаковое для всех случаев значение  $A=10$  указывает на одинаковую результирующую скорость возникновения и исчезновения зародышей реакции, т.е. один и тот же механизм их образования. Значение  $B$  ( $4,6 \cdot 10^{-3} \div 11,2 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ ), определяемое соотношением коэффициентов скоростей удлинения, ветвления и гибели зародышей, согласуется со структурными характеристиками образцов. В случае  $\text{MgO}$  наблюдается менее удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных данных, но последние хорошо коррелируют с данными по гидратации  $\text{MgO}$  в растворах  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{MgSO}_4$ . Начальный период, возможно,

определяется временем смачивания частиц и адсорбции на них протонов, тепловой смачивания и т.д.

В кипящем растворе реакция сульфата аммония с КД и магнезитом, обожженным в оптимальных условиях, заканчивается практически за 30 мин. ПМК-83 реагирует за это время только на 85% из-за присутствия в нем MgO из высокотемпературной зоны печи.

#### 4. ФИЗИКО-ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ КАЛИЙНО-МАГНИЕВЫХ И РК-УДОБРЕНИЙ

Получение KМg-удобрения основано на реакции MgO с KHSO<sub>4</sub>. Гидросульфат калия получают конверсией KCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. По окончании взаимодействия KCl с раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> образуется система K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O, которую исследовали при 85°C. Определены области существования K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; K<sub>3</sub>H<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O; KHSO<sub>4</sub>. Получены уравнения, описывающие ветви изотермы областей кристаллизации указанных солей. Обнаруженный впервые K<sub>3</sub>H<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O идентифицировали методами РФА, ДТА и кристаллооптически. Через год хранения ДТА показал отсутствие в нем кристаллогидратной воды.

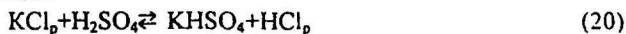
При изучении кинетики реакции опыты проводили с KCl в трех состояниях: твердый, насыщенный при 90°C водный раствор, суспензия в насыщенном растворе. Оптимальные условия: водная суспензия KCl (90°C); [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 70%; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:KCl = 1,25-1,30; T = 115°C; частота вращения четырехлопастной мешалки n = 250 мин<sup>-1</sup> при рабочем объеме реактора 0,5 л. Скорость взаимодействия H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с растворенным KCl лимитируется процессами диффузии. Об этом свидетельствуют зависимость dη/dt от n, порядок реакции, равный 1, и кажущаяся E<sub>a</sub> = 10±2 кДж/моль.

Кинетические кривые реакции H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с твердым KCl можно разбить на 3 участка: "период индукции", быстрого нарастания степени конверсии KCl(η), медленного завершения реакции (рис.2). Процесс протекает по следующей схеме.

В первом периоде идет растворение кубических кристаллов KCl по вершинам и ребрам, обладающим повышенной свободной энергией:



Растворенный KCl взаимодействует вблизи поверхности кристалла с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а продукты реакции



сдвигаются на грани кристаллов и замедляют их растворение, т.е. идет формирование "сферы". Увеличение  $T$  и  $[H_2SO_4]$  уменьшает растворимость  $HCl$ , что ведет к ускорению реакций (20) и (19) и сокращению  $\tau_{ид}$ .

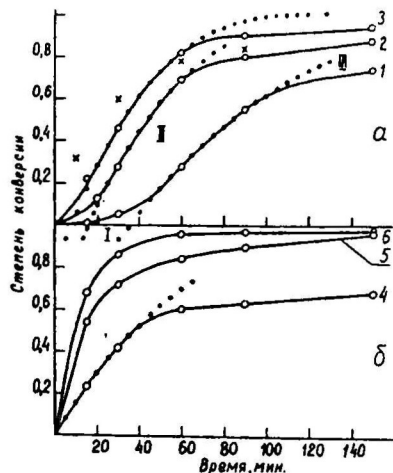


Рис.2. Влияние  $T$  на скорость конверсии  $KCl$  при  $[H_2SO_4]$  50% (а) и 60% (б): 1,4 –  $100^\circ C$ ; 2,5 –  $110^\circ C$ ; 3,6 –  $120^\circ C$ .

$KCl$  были пересчитаны. Результаты вычислений (крестики на рис.2) характеризуют скорость конверсии нерастворенной части  $KCl$  при условиях, которые близки условиям опыта, отвечающего кривой 2. Если их сдвинуть по оси  $\tau$  на 20-25 мин, то они удовлетворительно ложатся на кривую 2. Процесс лимитируется диффузией  $K^+$  в объем раствора (условно  $KHSO_4$ ).

При составлении математической модели процессы растворения, лимитируемые диффузией в объем раствора, описывают выражением

$$d\omega/dt = -Z(\omega) \cdot \beta_0 \cdot \psi(C) \cdot (C_n - C); \quad (22)$$

где  $\omega = (1-\eta)$  – доля нерастворившегося компонента ( $KCl$ );  $\beta_0$  – коэффициент массоотдачи при  $\omega = 1$ , зависящий от  $T$  и  $n$ ;  $Z(\omega)$  – функция, учитывающая влияние  $\omega$  на коэффициент массоотдачи;  $\psi(C)$  – концентрационная функция;  $C_n$ ,

Во 2-ом периоде процесс описывается уравнением "сжимающейся сферы" (черные точки на рис.2). При  $T < 110^\circ C$  процесс лимитируется скоростью десольватации  $HCl$ :

$HCl \cdot m(H_2O)_p \rightleftharpoons HCl_p + m(H_2O)_ж$ ; (21)  
( $E_a = 61 \pm 3$  кДж/моль), а при  $T > 110^\circ C$  – диффузией продуктов реакции (20) от поверхности сферы в объем раствора ( $E_a = 15 \pm 3$  кДж/моль).

К началу 3-го периода равновесная  $[KCl]$  снижается до 3 раз, а  $[HCl]$  повышается до 10 раз (по аналогии с системой  $Na^+, H^+//Cl^-, SO_4^{2-}+H_2O$ ), что приводит к резкому уменьшению движущей силы реакций (21) и (19); процесс переходит в кинетическую область и не подчиняется закону сжимающейся сферы ( $E_a = 93$  и  $67$  кДж/моль соответственно при  $T$  ниже и выше  $110^\circ C$ ).

Процесс с использованием суспензии  $KCl$  можно рассматривать как сумму предыдущих процессов. Для подтверждения этого результаты опыта с суспензией



– концентрация насыщения,  $C$  – текущая концентрация "активного реагента" ( $\text{KHSO}_4$ ).

Объемная  $[\text{KHSO}_4]$  в жидкой фазе определению методом химического анализа не поддается из-за высокого температурного коэффициента растворимости его и  $\text{KCl}$ . Также невозможно определить значение  $C_n$  из-за отсутствия данных по растворимости в системе  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}^+/\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ . Решить уравнение (22) можно формализовав процесс, используя условные концентрации. В качестве последней можно принять  $\eta$ . Ее можно считать безразмерной объемной концентрацией, по аналогии с безразмерным временем кинетической функции.

Для нахождения  $\psi(C)$  в эксперименте меняли начальную  $\eta$ , сохранив при этом во всех опытах условия первого, т.е. эквивалентные количества  $\text{KCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  заменяли гидросульфатом калия. Степень конверсии рассчитывалась на введенное количество  $\text{KCl}$ . В данном случае  $\psi(C)$  численно равна отношению коэффициента массоотдачи в суспензии с  $[\text{KHSO}_4] = C(\eta)$  к коэффициенту массоотдачи в суспензии с  $C(\eta) = 0$ , и уравнение (22) будет справедливо только при данном соотношении реагентов. При таком подходе начальную  $C(\eta)$  можно менять от 0 до 100 %, и  $\eta$   $\text{KCl}$  может меняться также от 0 до 100%. Значит, с формальной математической позиции  $C(\eta)_{\max} = 200$ . Очевидно, что при этой величине  $C(\eta)$  функция  $\psi(C)$  превращается в нуль. Если  $C_n$  также принять равной 200, тогда при  $C(\eta) = 200$  функция  $\phi(C) = \psi(C) \cdot \Delta C$  однозначно превратится в нуль. В остальном методика составления математической модели ничем не отличается от известной.

Экспериментально найденная  $\psi(C)$  обращается в нуль при  $C(\eta) = 203$ , что практически совпадает с принятым значением  $C_n = 200$ . Была составлена и решена на ЭВМ математическая модель кинетики в каскаде реакторов. Значения  $\omega$  на выходе из ступеней каскада, полученные на ЭВМ, удовлетворительно совпадают с полученными графическим способом.

Степень нейтрализации сухого  $\text{KHSO}_4$  оксидом магния даже при  $T_{\text{пл}}$  ( $210^\circ\text{C}$ ) не превышает 60%, что обусловлено высокой вязкостью плава и блокировкой поверхности  $\text{MgO}$  продуктом реакции. Чтобы увеличить контакт реагентов, процесс вели смачивая смесь. При мольном соотношении реагентов  $\text{KHSO}_4:\text{MgO}:\text{H}_2\text{O} = 1:0,56:4,53$  температура смеси поднялась до  $80^\circ\text{C}$  и через 60 мин при этой  $T$  степень нейтрализации составила 99%. Уже через 10 мин ( $\eta=91\%$ ) смесь, как показали ДТА и ИКС, представляет собой практически двойную соль  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ("шенит").

Для взаимодействия  $\text{KHSO}_4$  с  $\text{MgO}$  и  $\text{MgCO}_3$ , с получением шенита, и с  $\text{CaCO}_3$ , с образованием  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  получились соответственно сле-

дующие значения  $\Delta G_{298}^0$ :  $-347,14$ ;  $-281,62$  и  $-99,16$  кДж/моль; а также  $\Delta H_{298}^0$ :  $-187,48$ ;  $-69,80$  и  $-19,58$  кДж/моль.

Анализ этих данных показывает, что имеется возможность получать качественно новое калийно-магниевое удобрение – пролонгированного действия с регулируемым временем "вымывания"  $K^+$  и  $Mg^{2+}$  для кислых почв, взаимодействием  $KHSO_4$  с доломитом разной степени разложения. Нейтрализующим кислотность почвы компонентами будут  $CaCO_3$  и  $Mg(OH)_2$ . Время вымывания  $K^+$  и  $Mg^{2+}$  регулируется количеством "сингенита"  $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ , образующегося при взаимодействиях  $KHSO_4$  с  $CaO$ .

Обработка результатов опытов, полученных в интервале  $T$  термолитиза доломита  $750-1000^\circ C$ , дала следующую формулу для расчета времени вымывания  $K^+$  (мин):  
$$\tau_p = 838 \cdot \lg T - 2383;$$

При нейтрализации  $KHSO_4$  дигидратом кальцийгидрофосфата с образованием  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$  оптимальными являются следующие условия: массовое соотношение  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O : KHSO_4 : H_2O = 1 : 0,85 : 0,43$ , выдержка при  $90^\circ C$  в течение 30 мин и сушка при  $110^\circ C$  – 30 мин. ДТА и ИКС проб, отобранных через 10 и 180 мин, показали, что реакция идет с образованием  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  и  $K_2SO_4$ , которые со временем превращаются в сингенит.

Аналогичная картина наблюдается и в случае взаимодействия  $KHSO_4$  с фосфоритом. Степень перехода фосфата в усвояемую форму составила 93%.

Итак, при взаимодействии  $KHSO_4$  с  $MgO$  и  $CaO$  образуются сразу двойные соли, а с фосфатами – сначала моносоли. Это можно объяснить (с учетом констант диссоциации соединений) в первом случае переходом в раствор  $MgOH^+$  и  $CaOH^+$ , которые ведут к образованию сразу двойных солей, а во втором – образованием в растворе  $Ca^{2+}$  и  $H_3PO_4$ , а также значительно большей растворимостью  $K_2SO_4$ , чем  $CaSO_4$ .

Расчеты материальных балансов в различных опытах показали, что для быстрого и полного протекания реакции количество воды в исходной смеси должно быть достаточным для образования кристаллогидратов и обеспечения содержания "свободной воды" при  $T$  реакции к концу ее не менее 10% (10-20%) от массы твердой фазы.

## 5. ВОЗМОЖНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ИХ СОПОСТАВИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

По результатам ориентировочных материальных и тепловых расчетов, проведенных с использованием данных собственных исследований и заимствованных из литературы, составлены принципиальные схемы переработки доломита циклическим сульфатно-аммиачным методом и доломитизированного

магнезита азотнокисотно-аммиачным способом с получением чистого (99 %) оксида магния. В приложении приведены таблицы материальных и тепловых балансов стадий переработки.

Циклический сульфатно-аммиачный метод получения  $MgO$  заключается во взаимодействии КД с кипящим раствором  $(NH_4)_2SO_4$  с образованием раствора  $MgSO_4$  и газообразного аммиака, осаждении  $Mg(OH)_2$  аммиаком из отфильтрованного раствора сульфата магния, разделении полученной суспензии с возвратом образовавшегося раствора  $(NH_4)_2SO_4$  в цикл и терморазложении гидроксида магния.

Азотнокисотно-аммиачный способ заключается в растворении магнезита в азотной кислоте с получением раствора  $Mg(NO_3)_2$ , очистке последнего и осаждении аммиаком из очищенного раствора  $Mg(OH)_2$ . Образовавшийся раствор  $NH_4NO_3$  перерабатывается на аммонийную селитру, а  $Mg(OH)_2$  подвергается термолузу.

При реализации указанных технологий соответственно на модельной и ползаводской установках кроме чистого оксида магния были получены следующие побочные и попутные продукты: коагулянт (смесь сульфатов железа и алюминия), карбонат кальция реактивной квалификации ("ч"), оксид магния для резинотехнической промышленности, дисперсный химически осажденный мел, гидроксид магния для трансформаторной стали, семиводный сульфат магния реактивной квалификации ("хч"). Техническая осуществимость процессов и качество продуктов подтверждены актами испытаний.

Даны краткие описания указанных технологий и технологий получения чистого оксида магния из доломитов циклическим нитратно-аммиачным методом и азотнокисотно-аммиачным способом, а также аммиачным методом из бишофита Волгоградского месторождения. Проведен их сопоставительный технико-экономический анализ, из которого следует, что для получения оксида магния из доломита предпочтительнее использовать циклический нитратно-аммиачный метод, а из доломитизированного магнезита – азотнокисотно-аммиачный способ, комбинированный с производством аммонийной селитры.

Разработана малоотходная технология производства бесхлоридных калийно-магниевых удобрений, включающая стадии конверсии серной кислоты и суспензии  $KCl$  с получением соляной кислоты и гидросульфата калия и взаимодействия  $KHSO_4$  с обожженным магнезитом или доломитом. Даны описания технологической схемы и аппаратов, расходные коэффициенты. На данной установке могут быть получены и бесхлоридные калийно-фосфорные удобрения, т.е. технологическая схема обладает гибкостью.

## ВЫВОДЫ

1. В результате систематических исследований реакций терморазложения карбонатов магния и кальция, гидроксида и гидроксосолей магния, гидратации оксидов магния и кальция, осаждения гидроксида магния аммиаком из растворов нитрата и сульфата магния, взаимодействия оксида и гидроксида магния с растворами солей, хлорида калия с серной кислотой с образованием гидросульфата калия разработаны физико-химические основы переработки нетрадиционного сырья (доломитов и доломитизированных магнезитов) на чистый оксид и другие соединения магния, что позволит существенно расширить сырьевую базу производства соединений магния и решить важную народнохозяйственную проблему.

2. Предложен механизм реакции гидратации оксидов магния и кальция, основанный на теории кислотно-основного катализа и теории кристаллизации из растворов и позволяющий прогнозировать влияние электролитов на скорость реакции и дисперсность образующихся гидроксидов. Предложены уравнения для расчета величины степени гидратации жженой извести и удельной поверхности продуктов реакции при любых значениях параметров процесса (температура, время, концентрации хлорид- и сульфат-ионов, отношение Ж:Т), которые позволяют подобрать условия получения гидратированной извести с заданным значением удельной поверхности.

3. Впервые исследована система  $\text{Mg}(\text{OH})_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ . При  $25^\circ\text{C}$  в ней образуется гидроксонитрат магния состава  $2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а при  $70^\circ\text{C}$  –  $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Впервые выделены из соответствующих трехкомпонентных систем гидроксосоли  $2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Установлены структуры обнаруженных гидроксонитратов и гидроксосульфата магния, параметры кристаллических решеток. Для гидроксосульфата магния составлена модель наиболее вероятной структуры элементарной ячейки. По термической устойчивости и устойчивости к гидролизу гидроксосоли с мольным отношением  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ : соль магния:  $\text{H}_2\text{O} = (2-3):1:(6-8)$  располагаются в ряд: гидроксосульфат > гидроксохлорид > гидроксонитрат, который находит рациональное объяснение в различии структур этих солей.

4. Результаты экспериментов по осаждению гидроксида магния из растворов нитрата и сульфата магния аммиаком позволяют подобрать условия ведения процесса с заданной степенью осаждения и с заданными свойствами гидроксида магния. Показано, что степень осаждения  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  из растворов  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{MgSO}_4$  снижается за счет образования в растворе аммиакатов маг-

ния, а в случае раствора  $\text{MgSO}_4$  дополнительно из-за образования диаммоний-магнийдисульфата. Образование гидроксида магния протекает частично через промежуточную стадию образования гидроксолей. Сформулирован критерий механизма старения системы "осадок-маточный раствор", не зависящий от природы и происхождения системы. Выведено его математическое выражение. Расчетами значений критерия для системы " $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -маточный раствор" выявлено три различных механизма: 1) снятие пересыщения с образованием новых центров кристаллизации; 2) кристаллизация на имеющихся кристаллах; 3) оствальдовское созревание осадка сопровождаемое снятием пересыщения. Проявление оствальдовского созревания осадка зависит от величины повышения растворимости  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и соответствующего ему снижения пересыщения в результате увеличения температуры и присутствия солей.

Установлена роль анионов солей магния в формировании структуры частиц гидроксида магния, которая определяется конкуренцией между повышением растворимости гидроксида, ведущим к образованию более крупных кристаллов, и устойчивостью гидроксолей к гидролизу, адсорбция которых на грани  $\langle 0001 \rangle$  кристалла  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  может препятствовать смыканию двумерных поликристаллов гидроксида и оствальдовскому созреванию осадка.

Выявлены природа и механизм захвата анионов солей магния осадком гидроксида магния. Показано, что анионы солей магния присутствуют в гидроксиде магния в виде гидроксолей, которые адсорбируются на поверхности кристаллов гидроксида и при смыкании последних базальными плоскостями образуют бимолекулярные прослойки в первичных частицах гидроксида магния, что не позволяет обнаружить гидроксоли в составе гидроксида магния методом РФА. Установлено, что промывка осадка от примесного аниона соли магния должна проводиться методом разбавления при 90-95 °C в течение не менее 1 ч.

5. Молекулы карбамида и тиокарбамида, введенных в раствор, адсорбируясь на зародышевых образованиях (центрах кристаллизации), уменьшают скорость зародышеобразования и коэффициент скорости линейного роста кристаллов сульфата калия и гидроксида магния, но скорость линейного роста кристаллов при этом возрастает за счет увеличения пересыщения раствора. Показано, что карбамид, при осаждении гидроксида магния, адсорбируясь слабее всего на гранях  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  и наиболее эффективно на гранях  $\langle 1100 \rangle$  и  $\langle 0110 \rangle$  его первоначальных кристаллов, приводит к образованию конечных кристаллов в виде ромбических блоков, вместо гексагональных пластин как обычно.

Введение в исходный раствор карбамида в оптимальном количестве (0,2%) увеличивает коэффициент фильтрации осадка гидроксида магния в 18

раз, снижает содержание в нем гидроксосоли примерно на 30 % и уменьшает полидисперсность осадка.

6. Впервые предложена модель реакции терморазложения твердого вещества с выделением газа, которая характеризуется тем, что фронт реакции продвигается равномерно от поверхности твердой частицы к центру, начальный размер частицы при этом не меняется, а скорость реакции лимитируется внешней диффузией газа. На основании этой модели выведено кинетическое уравнение, которым описываются реакции терморазложения карбонатов магния и кальция, гидроксида магния, дегидратации гидроксосульфата магния и термогидролиза безводного гидроксохлорида магния.

Предложены формулы для определения оптимальных значений температуры и времени терморазложения магнезита, доломита и известняка с целью получения продуктов с максимальной химической активностью оксидов магния и кальция. Разработана методика определения химической активности оксида магния в продуктах терморазложения доломита.

7. Показана роль примесных анионов солей магния в процессе терморазложения  $Mg(OH)_2$ . Величина удельной поверхности  $MgO$  определяется числом пластин, на которые расщепляются первичные частицы  $Mg(OH)_2$  при его терморазложении. Число же пластин зависит от величины напряжений в частицах  $Mg(OH)_2$ , которая, в свою очередь, зависит от скорости кристаллизации гидроксида. Расщепление первичной частицы  $Mg(OH)_2$  по прослойке гидроксосоли до начала разложения гидроксида приводит к частичному снятию напряжений и расщеплению частиц на меньшее число пластин.

На основании результатов опытов предложен способ получения высокодисперсного оксида магния для электротехнической промышленности.

8. Кинетика взаимодействия оксида и гидроксида магния с кипящими растворами сульфата и нитрата аммония описывается уравнением Мампеля, соответствующим модели возникновения зародышей на поверхности частиц и линейному росту их по разветвленному механизму. В случае  $MgO$  процесс лимитируется его гидратацией. Скорость реакции определяется в основном степенью несовершенства структуры кристаллов твердой фазы, величина удельной поверхности играет второстепенную роль.

Показано преимущество использования в этом процессе каустических магнезита и доломита, полученных в оптимальных условиях, предложенных в данной работе, по сравнению с промышленным каустическим магнезиальным порошком ПМК-83.

9. На основе результатов исследований и расчетов составлены принципиальные схемы комплексной малоотходной переработки доломита и доломити-

зированных магнезитов соответственно циклическим сульфатно-аммиачным и азотнокисотно-аммиачным способами. Первый способ был реализован на модельной установке, а второй – на ползу заводской. При этом, кроме чистого оксида магния, превосходящего по качеству продукт фирмы "Рутнер", попутно были получены сульфат магния марки "х.ч." и дисперсный мел, а также оксид магния для резинно-технической промышленности,  $\text{CaCO}_3$  марки "ч" и коагулянт. Качество продуктов подтверждено актами испытаний.

Сопоставительный технико-экономический анализ получения чистого оксида магния способами фирмы "Рутнер", института "Йодобром" и предлагаемыми в данной работе показал, что для получения оксида магния из доломита предпочтительнее использовать циклический нитратно-аммиачный, а из доломитизированного магнезита – азотнокисотно-аммиачный.

10. Проведены систематические исследования реакции получения гидросульфата калия конверсией  $\text{KCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Впервые исследована система  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$  при высокой температуре ( $85^\circ\text{C}$ ). Установлено, что в ней существуют области кристаллизации  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{KHSO}_4$  и ранее неизвестного вещества  $\text{K}_3\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Показано, что оно при длительном хранении самопроизвольно теряет кристаллогидратную воду. Ветви изотермы описаны эмпирическими уравнениями.

Процесс конверсии твердого  $\text{KCl}$  с растворами серной кислоты описывается уравнением "сжимающейся сферы". При температуре ниже  $110^\circ\text{C}$  он лимитируется распадом сольватоксиплекса  $\text{HCl}$ , а выше – диффузией продуктов реакции в объем раствора. Оптимальными условиями получения гидросульфата калия взаимодействием хлорида калия с серной кислотой являются: хлорид калия в виде водной суспензии при  $90^\circ\text{C}$ , концентрация серной кислоты 70 %, мольное соотношение  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{KCl} = 1,25\text{--}1,30$ ; температура  $115^\circ\text{C}$ .

Предложена методика составления математической модели кинетики химического растворения, лимитируемого диффузией, в котором объемная концентрация "активного реагента" в жидкой фазе не поддается экспериментальному определению. Составлена и решена на ЭВМ математическая модель кинетики реакции в каскаде реакторов. Результаты решения удовлетворительно совпадают с результатами, полученными графическим способом.

На основании результатов исследований предложен способ получения соляной кислоты и  $\text{KHSO}_4$  (А.С. 1527143, СССР).

11. При взаимодействии гидросульфата калия с каустическим магнезитом образуется калийно-магнеливое удобрение, превосходящее по качеству стандартную калимагнелию. Найдены оптимальные условия ведения процесса. Способ получения удобрения испытан в заводских условиях.

На основании результатов термодинамических расчетов и экспериментов разработан принципиально новый способ получения КМg-удобрения с регулируемой скоростью растворения для кислых почв взаимодействием  $\text{KHSO}_4$  и "обоженного доломита". Получена формула для определения времени растворения удобрения в зависимости от температуры разложения доломита. Эффективность удобрения подтверждена актом вегетационных испытаний.

Установлено, что для быстрого и полного протекания реакций количество воды в исходной смеси должно быть достаточным для образования кристаллогидратов и обеспечения содержания "свободной воды" (при температуре реакции) не менее 10 % от массы твердой фазы. Предложены схемы реакций.

Разработаны исходные данные на проектирование производства безхлоридных КМg-удобрений и соляной кислоты и переданы химзаводу им. Л.Я. Карпова и ВНИИГАлургии.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Ягнова Л.В., Кузнецов-Фетисов Л.И., Хуснутдинов В.А. Влияние добавок карбамида и тиокарбамида на константу линейной скорости роста кристаллов сульфата калия // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. – 1973. – Т. 16. – В. 10. – С. 1540-1542.
2. Кузнецов-Фетисов Л.И., Милютин А.И., Хуснутдинов В.А. Иссл. гидратации доломитовой извести в растворах хлористого кальция // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. – 1973. – Т. 16. – В. 6. – С. 916-918.
3. Хуснутдинов В.А., Милютин А.И., Замальдинова Р.А. и др. Влияние некоторых ПАВ на гидратацию доломитовой извести // Тез. докл. IX Всес. конф. по ТНВ и минер. удобрений. – Ч. 1. – Пермь, 1974. – С. 162.
4. Хуснутдинов В.А., Сайфуллин Р.С. Перспективы комплексной переработки доломита // Технол. минер. удобрений. Межвуз. сб. науч. трудов / Под ред. М.Е. Позина. – Л.: ЛТИ, 1981. – С. 24-31.
5. Хуснутдинов В.А., Сайфуллин Р.С., Бекенов К.Д. Изучение процесса осаждения гидроксида магния из растворов его сульфата аммиаком / Казань, 1987. – 14 с. – Деп. в ОНИИТЭХИМ, № 495-хп. 87.
6. Хуснутдинов В.А., Бекенов К.Д., Сайфуллин Р.С. Процессы послеосаждения гидроксида магния / Казань, 1987. – 13 с. – Деп. в ОНИИТЭХИМ, № 1379-хп. 87.
7. Бекенов К.Д., Хуснутдинов В.А., Назырова С.Г. Определение удельной поверхности гидроксида магния // Тез. докл. Респ. научно-практич. конф. – Казань, 1987. – С. 86.
8. Хуснутдинов В.А., Хузиахметов Р.Х., Сайфуллин Р.С. Исследование влияния хлоридов и сульфатов на процессы гидратации  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  / Казань, 1987. – 22 с. – Деп. в ОНИИТЭХИМ 26.12.87., № 1417-хп. 87.
9. Хузиахметов Р.Х., Хуснутдинов В.А., Валеев Н.Н., Изотов В.С. К вопросу получения гидратированной извести различной дисперсности / Казань, 1989. – 9 с. – Деп. в ОНИИТЭХИМ 30.01.89., № 198-хп. 89.
10. Хузиахметов Р.Х., Хуснутдинов В.А., Бреус И.П., Сайфуллин Р.С. Получение КМg-удобрений нейтрализацией  $\text{KHSO}_4$  обоженным доломитом / Казань, 1990. – 17 с. – Деп. в ОНИИТЭХИМ 09.04.90., № 268-хп. 90.
11. Хуснутдинов В.А., Сайфуллин Р.С., Бекенов К.Д., Изотов В.С. Природа примеси сульфат-иона в осажденном гидроксиде магния. Казань, 1987. – 11 с. – Деп. в ОНИИТЭХИМ



16.12.87.-N 1416-хп.87.

12. Хуснутдинов В.А., Шестаков В.В., Ахметов Т.Г. и др. Получение РК-, НК- и НПК-удобрений из гидросульфата калия // XIV Всес. конф. по ТНВ и минер. удобрений. - Ч.1. - Львов, 1988. - С. 68-69.

13. Хузиахметов Р.Х., Хуснутдинов В.А., Сайфуллин Р.С. Исследование процесса переработки гидросульфата калия на КМг-удобрение // Технол. минер. удобрений и солей. - Межвуз. сб. науч. трудов / Под ред. М.Е. Позина. - Л.: ЛТИ, 1988. - С. 63-72.

14. Хуснутдинов В.А., Сайфуллин Р.С., Хузиахметов Р.Х. Влияние хлоридов и сульфатов на процессы гидратации оксидов кальция и магния // XIV Всес. конф. по ТНВ и минер. удобрений. Тез. докл. - Ч.П. - Львов, 1988. - С. 55-56.

15. Хуснутдинов В.А., Бекенов К.Д., Шайдуллин К.Ш. и др. Адсорбционные свойства гидроксида магния // 14 Всес. конф. по ТНВ и минер. удобрений. Тез. докл. - Т.3. - Львов, 1988. - С. 52.

16. Хузиахметов Р.Х., Хуснутдинов В.А., Сайфуллин Р.С. Взаимодействие продуктов обжига карбонатного сырья с сульфатом аммония // Физ.-хим. основы переработки отходов пром. при получении жаростойких материалов. Тез. докл. Всес. конф. - Сыктывкар, 1989. - С. 67.

17. Хуснутдинов В.А., Сайфуллин Р.С., Бекенов К.Д. Получение оксида магния аммиачным методом // Там же. - С. 68.

18. Хуснутдинов В.А., Григорьев А.Л., Ахметов Т.Г. Получение MgO из нитрата магния // Физ.-хим. основы переработки отходов пром. при получении жаростойких материалов. Тез. докл. Всес. конф. - Сыктывкар, 1989. - С. 70.

19. Хузиахметов Р.Х., Григорьев А.Л., Хуснутдинов В.А. и др. Исследование системы  $Mg(OH)_2-MgSO_4-H_2O$  и  $MgO-(Mg,Na_2)SO_4-H_2O$  / Казань, 1990. - 31 с. - Деп. в ОНИИТЭХИМ 02.07.90. N 541-хп 90.

20. Хуснутдинов В.А., Григорьев А.Л., Ахметов Т.Г. Изучение процесса осаждения гидроксида магния из растворов нитрата магния аммиаком / Казань, 1990. - 14 с. - Деп. в ОНИИТЭХИМ, 21.05.90. N 390-хп90.

21. Хуснутдинов В.А., Григорьев А.Л., Ахметов Т.Г. Комплексная переработка магниезинкового сырья на азотно-магниевое удобрение и оксид магния // Prace naukowe Akademii Ekonomicznej we Wrocławiu - 1990. - N 526. - 118-121.

22. Хуснутдинов В.А., Григорьев А.Л., Ахметов Т.Г. Растворимость и твердые фазы в системе  $Mg(NO_3)_2-Mg(OH)_2-H_2O$  при 25°C // Ж. неорган. химии. - 1990. - Т.35, N 9. - С. 2389-2391.

23. Хуснутдинов В.А., Ахметов Т.Г., Шестаков В.В. и др. Комплексная переработка минер. сырья на PKS-, NPKSMg- и КМгS-удобрения // Prace naukowe Akademii Ekonomicznej we Wrocławiu - 1990. - N 526. - S. 122-128.

24. Хуснутдинов В.А., Шестаков В.В., Ахметов Т.Г. Система  $K_2SO_4-H_2SO_4-H_2O$  при 85°C // Ж. неорган. химии. - 1991. - Т.35. - N 1. - С. 263-267.

25. Хуснутдинов В.А., Шестаков В.В., Ахметов Т.Г. и др. Технология получения реактивной соляной кислоты и бесхлорных комплексных удобрений // Хим. пром. - 1991. - N 10. - С. 600-602.

26. Григорьев А.Л., Хуснутдинов В.А., Ахметов Т.Г. Природа примеси в гидроксиде магния при его осаждении из раствора нитрата магния // Тез. докл. XV Всес. конф. по ХТНВ. - Казань, 1991. С. 76-77.

27. Григорьев А.Л., Хуснутдинов В.А., Ахметов Т.Г. Влияние карбамида, тиокарбамида и формамида на осаждение гидроксида Mg // Там же. - С. 77-78.

28. Хузиахметов Р.Х., Хуснутдинов В.А., Сайфуллин Р.С. Кинетика разложения гидроксисульфата и гидроксидхлорида магния в неізотермическом режиме // Изв. вузов, сер. хим.

и хим.технол.-1992. - Вып.3. - С. 77-80.

29. Хузиахметов Р.Х., Хуснутдинов В.А., Сайфуллин Р.С. Получение активного оксида магния // Postępy technologii nieorganicznej chemicznej: Materiały 10 Sympozjum "Chemtech-93". - Wrocław, 1993. - S.(X-1)-(X-8).

30. Хузиахметов Р.Х., Хуснутдинов В.А., Бреус И.П., Сайфуллин Р.С. Калийно-магниевое удобрение с регулируемой скоростью растворения на основе гидросульфата калия и доломитов //Деп.Н 5257 ВИНТИ, представлено ЖПХ,1990. Реф. в ЖПХ.-1991.-N 5.-С.1149.

31. Хуснутдинов В.А., Механизм формирования первичных частиц при старении системы гидроксид магния - маточный раствор // Ж.физ. химии.- 1995. - Т.69.-N 3. - С. 536-537.

32. А.С. N 268963 (СССР). Способ гидратации обожженного магнезита /В.А.Хуснутдинов, Л.И.Кузнецов-Фетисов, А.И.Милютин. - Б.И. - 1970.-N 14.-С.150.

33. Хузиахметов Р.Х., Хуснутдинов В.А., Сайфуллин Р.С. Получение высокодисперсного оксида магния//Тез. докл. XV Всес. конф. по ХТНВ.- Казань, 1991.- С.75-76.

34. Хузиахметов Р.Х., Хуснутдинов В.А., Хабибуллин И.Г. КМg-удобрение с регулируемой скоростью растворения и его агрохимическая активности//75 лет агрономическому факультету. Тез. докл.- Казань: КСХИ, 1994.- С.89.

35. А.С. 1388395 (СССР). Способ получения калимагнезии / В.А.Хуснутдинов, В.В.Шестаков, Т.Г.Ахметов и др. -Б.И.-1988. -N 4.-С.115.

36. А.С. 1527143 (СССР). Способ получения соляной кислоты и бисульфата калия /В.А.Хуснутдинов, Т.Г.Ахметов, В.В.Шестаков и др. -Б.И. - 1989. - N 45. - С.121.

37. А.С. 1740317 (СССР). Способ получения гидроксида магния / В.А.Хуснутдинов, Т.Г.Ахметов, А.Л.Григорьев. - Б.И.- 1992. - N 22.С.70.

38. А.С. 1713901 (СССР). Способ получения бесхлорного фосфорно-калийного удобрения /В.А.Хуснутдинов, Т.Г.Ахметов, В.В.Шестаков и др. - Б.И.- 1992. - N 7. - С.66.

39. А.С. 1787939 (СССР). Способ получения активного оксида магния /Р.Х.Хузиахметов, В.А.Хуснутдинов, Р.С.Сайфуллин и др. - Б.И. - 1993. - N 2. - С.92.

40. А.С. 1736970 (СССР). Способ получения калийно-магниевого удобрения /В.А.Хуснутдинов, Р.Х.Хузиахметов, И.П.Бреус и др. - Б.И. - 1992. - N 20. - С.91.

41. Хуснутдинов В.А., Минько О.Е., Хузиахметов Р.Х., Сайфуллин Р.С. Роль анионов солей магния в формировании структуры гидроксида магния //Неорганические материалы. - 1996. - Т.32.- N8.- С.986-989.

42. Хуснутдинов В.А., Валеев Н.Н. Кинетика жидкофазной конверсии хлорида калия и серной кислоты //Ж. прикл. химии. - 1996. - Т.69.-N 6 - С.894-898.

43. Хуснутдинов В.А., Валеев Н.Н. Математическая модель кинетики жидкофазной конверсии хлорида калия и серной кислоты //Ж. прикл.химии. - 1996. - Т.69. - N 6. - С.899-902.

44. Хуснутдинов В.А.,Хузиахметов Р.Х.,Сайфуллин Р.С. Механизм гидратации оксидов кальция и магния // Изв.вузов. Хим. и хим. технология. - 1996. - Т.39. - Вып.4-5. - С.69-72.

45. Пат. 2069176 РФ, МКИ C01F5/20. Способ получения гидроксида магния /Хуснутдинов В.А., Ахметов Т.Г., Тагиев Н.Г. и др.- 20.11.96. Бюл. № 32.

46. Хуснутдинов В.А., Григорьев А.Л., Хузиахметов Р.Х. и др. Взаимодействие оксида и гидроксида магния с растворами сульфата и нитрата аммония //Перспективные химические технологии и материалы. Сб. статей междунар. науч.-техн. конф.-Пермь:ПГТУ, 1998.-С.7-9.

47. Хуснутдинов В.А. Кинетика терморазложения карбонатов и гидроксида магния //Ж. физ. химии.- 1998.- Т.72.- № 11.- С.2096-2097.

Соискатель  
Заказ № 00

*Хузиахметов Р.Х.*

Тираж 100 экз.

Офсетная лаборатория КГТУ

420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68



200